

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND

FÜNFTES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Hefen, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zeitschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostensatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschauer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 143	Inhaltsverzeichnis.	Heft 5
	Originalabhandlungen.	Seite
Schuhknecht, W., und H. Schinkel, Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Kalium, Natrium und Lithium neben großen Mengen von Erdalkalien. Mit 1 Textabbildung.		321
Flaschka, H., und R. Püschel, Über die Ausschaltung größerer Eisenmengen bei komplexometrischen Titrationen		330
Deshmukh, G. S., und M. K. Joshi, Die Bestimmung von Uran mit Alkali-hexacyanoferrat (III)		334
Baron, H., Vereinfachte Bestimmung des Bors in Pflanzen mit 1,1'-Dianthrimid		339
v. Gizeycki, F., Die quantitative Bestimmung von Äthylendiamin. Mit 1 Textabbildung		350
Acker, L., und H. Bücking, Bemerkungen zur Cholinbestimmung nach ROMAN		352
Diemair, W., H. Janecke und D. Ott, Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Inhaltsbestandteile der Milch. II. Mitteilung.		354

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Kalium, Natrium und Lithium neben großen Mengen von Erdalkalien.

Von

W. SCHUHKNECHT und H. SCHINKEL.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 17. Juli 1954.)

Im Lauf der letzten Jahre wurden die ebenso mühsamen wie zeitraubenden gravimetrischen Methoden zur Bestimmung von Kalium, Natrium und Lithium weitgehend durch das flammenphotometrische Verfahren verdrängt. Die direkte Anwendung dieser eleganten und schnellen Bestimmungsmethode stößt jedoch auf Schwierigkeiten, wenn die alkalihaltige Probe gleichzeitig größere Mengen von Erdalkalisalzen enthält. In solchen Fällen wird nicht nur die Anregung der Alkaliatome durch die im Überschuß in der Flamme anwesenden Erdalkaliatome beeinflusst, sondern die Alkalilinen werden auch von den zahlreichen, über das Spektrum verteilten Erdalkalibanden überlagert. Die Alkalibestimmungen werden also durch „Anregungsbeeinflussung“ sowie durch „Querempfindlichkeit“⁵, d. h. durch von einem Begleitelement herrührende Strahlung, welche das Filter passiert und den lichtelektrischen Empfänger erreicht, gestört. Die erhebliche praktische Bedeutung der flammenphotometrischen Bestimmung von Alkalien in Gegenwart von Erdalkalien* bewog uns, einen Weg zu suchen, welcher diese Bestimmung ohne vorherige Entfernung der Erdalkalien gestattete**. Zur Durchführung unserer Untersuchung verwendeten wir das Modell B des Flammenphotometers nach Dr. SCHUHKNECHT, das mit einem Preßluft-Acetylenbrenner ausgerüstet ist***.

Versuche zur Beseitigung der Querempfindlichkeit.

Während die Beseitigung der „Anregungsbeeinflussung“ zunächst aussichtslos erschien, lag eine Unterdrückung oder doch wesentliche Verringerung der „Querempfindlichkeit“ durch Ersatz der im Flammen-

* Zum Beispiel sei die Untersuchung von feuerfesten Massen, Schlacken, Kalkstein, Dolomit, Witherit, Gläsern, Baustoffen und Chemikalien genannt.

** Der von H. RIEHM⁴ für den Einzelfall der Bestimmung von Kalium neben Calcium in Bodenauszügen gemachte Vorschlag, als Brenngas statt Acetylen Leuchtgas zu verwenden, — also die Flammentemperatur zu erniedrigen, — vermag den heutigen Anforderungen insbesondere bei einem Erdalkaliüberschuß nicht zu genügen.

*** Hersteller: Firma Elektro-Nest, Saarbrücken.

photometer verwendeten Filter durch einen Monochromator im Bereich der Möglichkeit. Unsere diesbezüglichen Versuche zeigten jedoch in Übereinstimmung mit verschiedenen Literaturangaben, daß auch bei Isolierung der Analysenlinien mittels eines Spektralgeräts eine untragbar hohe Querempfindlichkeit für Erdalkalimetalle vorhanden ist. Es besteht also in dieser Beziehung kein wesentlicher Unterschied zwischen einem Flammenphotometer und einem Flammenspektr(photo)meter.

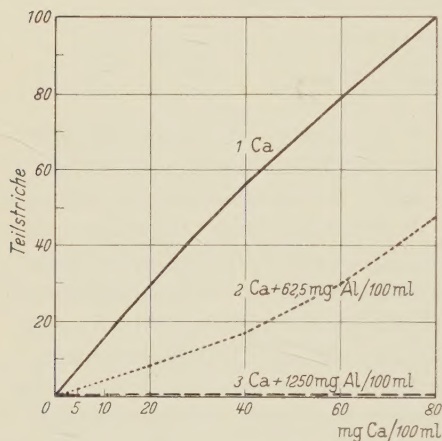


Abb. 1. Einfluß von Aluminiumnitrat auf die Calciumemission.

Besonders störend wirken bei der Kaliumbestimmung gleichzeitig anwesendes Barium, bei der Natriumbestimmung Calcium und bei der Lithiumbestimmung gleichzeitig vorhandenes Strontium.

Da eine Erhöhung der Trennschärfe nicht zum Ziel geführt hatte, versuchten wir unsere früheren Beobachtungen über die starke Beeinträchtigung der Calciumemission durch Aluminiumsalz (Abb. 1) ⁵(S.294) für die Unterdrückung der Querempfindlichkeit nutzbar zu machen und begannen an Erdalkalisalzen ohne sowie mit Aluminiumzusatz Meß-

reihen unter Verwendung der für die Alkalibestimmung vorgesehenen Filter durchzuführen. Die Geräteempfindlichkeit wurde für die Messung aluminiumfreier Lösungen mit reiner Alkalinitratlösung, für die Messung aluminiumhaltiger Lösungen mit Alkalinitratlösungen, welche 25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/100\text{ ml}$ enthielten*, auf 100 Skalenteile für eine Konzentration von 10 mg Alkali/100 ml eingestellt; außerdem wurde die sehr geringe Querempfindlichkeit des Aluminiums bei aluminiumhaltigen Lösungen kompensiert. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Wie Tab. 1 zeigt, läßt sich die *Querempfindlichkeit* für Erdalkalien durch Zugabe von Aluminiumnitrat je nach Konzentration und Art des Erdalkalimetalls völlig unterdrücken oder doch soweit herabsetzen, daß sie allein Alkalibestimmungen nicht mehr beeinträchtigen könnte. In Übereinstimmung hiermit steht der visuelle Eindruck beim Beobachten

* Der Aluminiumzusatz verringert auch die Intensität der Alkalilinen; da die Intensitätsabnahme trotz unterschiedlichen Kurvenverlaufs bei K, Na und Li einer Konzentrationsverringerung um 25% entspricht, darf sie wohl mit Recht auf die vom Aluminiumsalz bewirkte Änderung von Viscosität, Oberflächenspannung und Dichte der Probelösung, welche die Zerstäubung beeinflusst, zurückgeführt werden.

der Flamme: Die charakteristischen Flammenfärbungen der Erdalkalien verschwinden oder treten doch stark zurück, sobald man der vom Zerstäuber angesaugten Erdalkalilösung Aluminiumnitrat zufügt.

Tabelle 1.

Photozelle	Vakuumszelle PRESSLER	Sperrschichtzelle		Sperrschichtzelle		
Bezeichnung des Filters	Schott-RG 8 (10 mm)	Schott-589,5 m μ + Schott-VG 3 (2 mm)		Schott-673 m μ + Corning-2424 (3 mm)		
Geräteempfindlichkeit, eingestellt auf:	100 Tlstr. = 10 mg K/100 ml	100 Tlstr. = 10 mg Na/100 ml		100 Tlstr. = 10 mg Li/100 ml		
mg Erdalkali/100 ml	Querempfindlichkeit					
	ohne Al-Zusatz Tlstr.	+ 25 g Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O Tlstr.	ohne Al-Zusatz Tlstr.	+ 25 g Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O Tlstr.	ohne Al-Zusatz Tlstr.	+ 25 g Al(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O Tlstr.
200 mg Ca . .	3,5	0,0	12,5	0,0	16,5	0,0
500 mg Ca . .	7,5	0,5	26,0	1,5	34,5	1,0
1000 mg Ca . .	12,0	2,5	42,0	5,5	60,0	10,0
200 mg Sr . .	7,0	0,0	7,0	0,0	> 150,0	1,0
500 mg Sr . .	16,5	0,5	11,0	0,5	> 150,0	4,0
1000 mg Sr . .	30,5	1,0	20,0	1,0	> 150,0	21,0
200 mg Ba . .	86,5	2,0	2,0	0,0	2,0	0,0
500 mg Ba . .	> 150,0	8,5	5,0	1,0	5,0	0,0
1000 mg Ba . .	> 150,0	—	9,0	—	9,5	—
100 mg Ca + 100 mg Sr . .	8,0	0,0	—	—	89,0	0,5
100 mg Ca + 100 mg Ba . .	—	—	10,0	0,0	11,0	0,0

Versuche zur Behebung der durch Erdalkalien bewirkten Anregungsbeeinflussung.

Die Bestimmung geringer Mengen Alkali in Gegenwart größerer Mengen der Erdalkalien ist, wie bereits dargelegt wurde, auch bei vernachlässigbarer Querempfindlichkeit nur durchführbar, wenn keine Anregungsbeeinflussung vorliegt* oder diese doch bei der Eichung berücksichtigt werden kann. Letzteres setzt die Kenntnis der Erdalkalikonzentration voraus, ist umständlich und praktisch nur bei Anwesenheit eines Erdalkalimetalls möglich.

Da verschiedene Beobachtungen darauf hindeuten, daß der Einfluß von Aluminiumsalz auf die Erdkaliemission in einer Verminderung

* Nach früheren Untersuchungen beeinflussen alle drei Erdalkalimetalle die Anregung von K, Na und Li (vgl. W. SCHÜHKNECHT⁵).

des während der Verweilzeit der Salzpartikelchen in der Flamme verdampften und damit anregbaren Erdalkalisalzes seine Ursache hat, schien es sinnvoll, in Gegenwart von Aluminiumsalz auch die Anregungsbeeinflussung zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden Konzentrationsreihen von Kalium, Natrium- und Lithiumnitratlösung mit 0—10 mg Alkali/100 ml sowie gleichartige Reihen, welche zusätzlich 200, 500 und 1000 mg Calcium, Strontium bzw. Barium enthielten, flammenphotometrisch untersucht; weitere Meßreihen wurden mit Lösungen gleicher Zusammensetzung, welche außerdem 25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthielten, durchgeführt. In Tab. 2 sind die *Differenzen zwischen den für reine Alkalilösungen*

Tabelle 2. Differenz der Galvanometerausschläge für erdalkalifreie

Alkali in 100 ml:		Meßreihe ohne Al-Zusatz				
		10 mg	7,5 mg	5 mg	2 mg	1 mg
Gesucht: <i>Kalium</i> Messung mit Kaliumfilter; 10 mg K/100 ml = 100 Tlstr.	+ 200 mg Ca	— 2,5	— 1,5	— 0,5	+ 2,5	+ 3,5
	+ 500 „	— 1,0	+ 0,5	+ 2,5	+ 7,0	+ 8,0
	+ 1000 „	+ 2,5	+ 3,5	+ 7,5	+ 11,5	+ 12,5
	+ 200 mg Sr	+ 5,5	+ 6,0	+ 6,5	+ 7,0	+ 8,5
	+ 500 „	+ 14,5	+ 15,5	+ 16,0	+ 17,0	+ 18,0
	+ 1000 „	+ 28,5	+ 30,0	+ 31,5	+ 32,0	+ 33,5
	+ 200 mg Ba	> 90,0	> 90,0	+ 88,5	+ 90,5	+ 90,0
	+ 500 „	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0
	+ 1000 „	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0
	+ 200 mg Ca	+ 12,0	+ 12,5	+ 12,5	+ 12,5	+ 13,0
	+ 500 „	+ 28,0	+ 27,0	+ 28,0	+ 29,0	+ 29,0
	+ 1000 „	+ 49,0	+ 48,5	+ 48,5	+ 47,0	+ 47,5
Gesucht: <i>Natrium</i> Messung mit Natriumfilter; 10 mg Na/100 ml = 100 Tlstr.	+ 200 mg Sr	+ 7,5	+ 9,0	+ 10,0	+ 10,0	+ 9,0
	+ 500 „	+ 19,0	+ 21,5	+ 24,0	+ 22,0	+ 20,0
	+ 1000 „	+ 41,0	+ 40,0	+ 40,0	+ 40,0	+ 39,0
	+ 200 mg Ba	+ 2,0	+ 1,0	+ 1,5	+ 2,5	+ 3,0
	+ 500 „	+ 7,0	+ 6,0	+ 6,5	+ 7,0	+ 6,5
	+ 1000 „	+ 12,0	+ 10,0	+ 11,0	+ 10,5	+ 10,5
Gesucht: <i>Lithium</i> Messung mit Lithiumfilter; 10 mg Li/100 ml = 100 Tlstr.	+ 200 mg Ca	+ 9,0	+ 10,5	+ 10,0	+ 11,5	+ 14,0
	+ 500 „	+ 22,0	+ 23,0	+ 25,0	+ 28,0	+ 31,0
	+ 1000 „	+ 44,0	+ 45,5	+ 48,5	+ 51,5	+ 56,0
	+ 200 mg Sr	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0
	+ 500 „	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0
	+ 1000 „	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0	> 150,0
	+ 200 mg Ba	+ 0,5	— 0,5	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5
	+ 500 „	+ 0,5	+ 0,1	+ 1,0	+ 2,0	+ 3,0
	+ 1000 „	+ 1,5	+ 2,0	+ 3,5	+ 5,0	+ 7,0

Praktische Anwendung der Versuchsergebnisse.

Für die Praxis folgt aus den Versuchsergebnissen, daß

0—10 mg Kalium neben	0— 500 mg Ca,
„ „ „	0—1000 mg Sr und
„ „ „	0— 100 mg Ba,
0—10 mg Natrium neben	0— 200 mg Ca,
„ „ „	0—1000 mg Sr und
„ „ „	0— 500 mg Ba sowie
0—10 mg Lithium neben	0— 500 mg Ca,
„ „ „	0— 200 mg Sr und
„ „ „	0— 500 mg Ba

ohne Berücksichtigung des Erdalkaligehaltes einwandfrei bestimmt werden können, wenn die unter Zusatz von 25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hergestellte Untersuchungslösung nicht mehr als obengenannte Erdalkalimengen in 100 ml enthält. Die Erfüllung dieser Forderung ist auch ohne Kenntnis der Probenzusammensetzung stets gewährleistet, wenn zur Herstellung von 100 ml Lösung nicht mehr als die der zulässigen Erdalkalimenge gewichtsgleiche Probemenge verwendet wird. Wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, lassen sich in den obengenannten Höchstleinwaagen von Erdalkalisalz mit Leichtigkeit Konzentrationen von einigen Hundertstel Prozent Alkali in dieser Weise flammenphotometrisch bestimmen.

Begrenzt man die Erdalkalikonzentration bei Herstellung der Probelösung, welche natürlich 25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ enthalten muß, auf 100 mg/ml und erhöht die Empfindlichkeit des Flammenphotometers soweit, daß eben noch keine Querempfindlichkeit wahrnehmbar ist, so können Erdalkaliverbindungen mit noch geringeren Alkaligehalten analysiert werden. Bei Anwendung dieses technischen Kunstgriffs ließen sich beispielsweise

0,004 mg Li in 100 mg Ba, entsprechen 0,004% Li sowie
0,013 mg Li in 100 mg Ca, entsprechen 0,013% Li

quantitativ bestimmen. Der naheliegende Weg, durch Erhöhung des Aluminiumnitratzusatzes eine größere Erdalkalikonzentration der Probelösung zu ermöglichen, war leider nicht gangbar, da die Zerstäuber bei noch höherer Salzkonzentration nicht mehr ausreichend stabil arbeiten.

Liegen in einer Erdalkaliverbindung mehrere Alkalimetalle nebeneinander vor, so ist auf eine eventuelle gegenseitige Anregungsbeeinflussung der Alkalien zu achten und diese gegebenenfalls bei der Eichung zu berücksichtigen. Nach unseren Messungen, die sich auf einen Bereich von 0—10 mg Alkali neben 200 mg Erdalkali/100 ml erstreckten, wird z. B. die Anregung von Lithium durch Kalium und Natrium nicht beeinflusst, wohingegen sich die Anwesenheit von Kalium bei der Natriumbestimmung bemerkbar macht. Einige der von uns an Alkali-Erdalkali-

Mischlösungen, welche 25 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml enthielten, durchgeführten Meßreihen sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Gegenseitige Anregungsbeeinflussung der Alkalien.*

Gesucht	Kalium		Natrium		Lithium		
Alkali/ 100 ml	In 100 ml Lösung sind enthalten						
	K + 25 g Al-Nitrat	K + 10 mg Li + 200 mg Ca + 25 g Al-Nitrat	Na + 25 g Al-Nitrat	Na + 10 mg K + 200 mg Sr + 25 g Al-Nitrat	Li + 25 g Al-Nitrat	Li + 10 mg K + 200 mg Ca + 25 g Al-Nitrat	Li + 10 mg Na + 200 mg Ba + 25 g Al-Nitrat
	mg	Tlstr.	Tlstr.	Tlstr.	Tlstr.	Tlstr.	Tlstr.
	10	100,0	100,0	100,0	102,0	100,0	99,5
	5	53,5	53,5	66,5	68,5	60,5	60,0
1	8,5	9,5	17,5	20,0	14,0	14,5	
0,1	0,5	1,0	1,3	2,5	1,8	1,8	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

Da Kalium und Natrium unter diesen Bedingungen die Anregung von Lithium nicht beeinflussen, wird man zunächst letzteres in der Probe bestimmen, um es in der ermittelten Konzentration den Natrium- und Kalium-Eichlösungen zuzufügen. Die Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung von Kalium und Natrium erfolgt dann in bekannter Weise (vgl. z. B.^{1, 3}).

Deutung der Beeinträchtigung der Erdalkaliemission durch Aluminiumsalze.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Unterdrückung bzw. Verringerung der Querempfindlichkeit sowie die Behebung der Anregungsbeeinflussung durch Erdalkalisalze auf eine Abnahme der Intensität von Erdalkalilini- en bzw. Banden zurückzuführen. Als Ursache derartiger Intensitäts- änderungen können folgende Effekte in Betracht kommen:

1. Änderungen der Flammentemperatur durch Entzug von Verdamp- fungs- und Dissoziationswärme für die eingeführten Substanzen oder durch die zusätzlich freiwerdende Verbrennungswärme organischer Zu- sätze.

2. Änderungen des je Zeiteinheit verstäubten und der Flamme zu- geführten Lösungsvolumens infolge einer Veränderung von Viscosität, Dichte und Oberflächenspannung der Probelösung durch Zusätze.

3. Änderungen des Ablaufs der chemischen Reaktionen in der Flamme, insbesondere die Bildung besonders leicht- oder schwerflüchtiger Ver- bindungen aus den Komponenten der Probelösung, und schließlich

4. Begünstigung oder Beeinträchtigung des eigentlichen Anregungs- vorgangs durch Zusammenstoß der Atome des gesuchten Elements mit anderen Atomarten.

Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, braucht bei der geringen Menge Substanz, welche je Zeiteinheit in die Flamme eingeführt wird, nicht mit einer Erniedrigung der Flammentemperatur gerechnet zu werden*. In Übereinstimmung hiermit stellten wir keinen Temperaturunterschied der Flamme beim Zerstäuben von destilliertem Wasser bzw. von konzentrierten Lösungen — besonders Aluminiumnitratlösung — fest.

Änderungen des Lösungsvolumens, das in der Zeiteinheit der Flamme zugeführt wird, *müssen sich auf alle in der Lösung vorhandenen Elemente in gleichem Maße auswirken*. Wie W. SCHUHKNECHE⁵ schon früher feststellte und wie bei dieser Untersuchung erneut bestätigt wurde, ist der Einfluß von Aluminiumsalz bei Alkali- und Erdalkalilösungen größenordnungsmäßig verschieden. Die Intensitätsabnahme bei Gegenwart von Aluminium kann daher wohl bei Alkalisalzen, keinesfalls aber bei Erdalkalisalzen mit der Änderung des verstäubten Lösungsvolumens erklärt werden.

Eine Beeinflussung des Anregungsvorgangs durch Zusammenstoß der Erdalkaliatome mit dem im Überschuß in die Flamme gebrachten Aluminium ist denkbar, jedoch bei der praktisch vernachlässigbaren Anregung von Aluminium in der Preßluft-Acetylenflamme wenig wahrscheinlich.

Wir neigen sehr zu der Annahme, daß die *Bildung besonders schwerflüchtiger bzw. schlecht wärmeleitender Verbindungen* von Typ $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ — z. B. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ usw. — als Ursache der Beeinträchtigung der Erdalkaliemission anzusehen ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich derartige Verbindungen aus den Salzpartikeln des Aerosols beim Eintritt in die heiße Preßluft-Acetylenflamme bilden. Unter der Voraussetzung hoher chemischer Beständigkeit, sehr niedriger Flüchtigkeit bzw. schlechten Wärmeleitvermögens würden diese während ihrer Bruchteile einer Sekunde betragenden Verweilzeit in der Flamme nur wenig Erdalkali zur Anregung bereitstellen.

Für diese Hypothese sprechen unsere nachfolgenden Beobachtungen:

- a) Die dreiwertigen Elemente Eisen und Chrom, von denen ebenso wie vom Aluminium Verbindungen vom Typ $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$ bekannt sind, beeinträchtigen die Erdalkaliemission schwächer, jedoch in gleichem Sinn wie Aluminium.
- b) Magnesium, das mit Aluminium gern die Verbindung $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet, wird in Gegenwart von Aluminiumnitrat ebenfalls sehr schlecht angeregt.
- c) Aluminiumchlorid wirkt *weit schwächer als Nitrat*; noch geringer ist der Einfluß von $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$, AlBr_3 bzw. $\text{AlBr}_3 + \text{NH}_4\text{Br}$, d. h. *die Wirkung des Aluminiums steigt mit der Wahrscheinlichkeit der Oxydbildung in der Flamme***.

* Lösungen von Proben in organischen Lösungsmitteln, die in den USA gelegentlich angewandt werden, sollen hierbei unberücksichtigt bleiben.

** MITCHELL und ROBERTSON², welche den Einfluß von Aluminium auf die flammenspektrographische Bestimmung von Ca als erste feststellten und für die Aluminiumbestimmung verwerteten, haben den entscheidenden Einfluß des Anions nicht erkannt und versuchten deshalb, den Effekt mit einer Änderung der Anregung zu erklären.

d) Ein Zusatz von Magnesiumnitrat, das ebenfalls schwerflüchtiges Oxyd bildet, beeinträchtigt die Erdkaliemission weniger oder höchstens in gleichem Maße wie die der Alkalien; mit der Annahme einer Verkrustung läßt sich die Wirkung des Aluminiums also nicht erklären.

Wenn ein bündiger Beweis für die Bildung schwerflüchtiger bzw. schlecht wärmeleitender Verbindungen auch nur durch ihre Isolierung und röntgenographische Charakterisierung erbracht werden kann, so sind die obenstehenden Tatsachen doch gewichtige Argumente zur Stützung unserer Hypothese.

Allgemeine Folgerungen.

Wie wir gezeigt haben, ließ sich die unlösbar erscheinende Aufgabe der flammenphotometrischen Bestimmung geringer Mengen Alkali neben einem großen Überschuß von Erdalkalien durch bloßen Zusatz von Aluminiumsalz zur Probelösung meistern. Dieser äußerlich eindrucksvolle Erfolg ist nicht so sehr überraschend, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die in die Flamme eingeführte anorganische Substanz während ihrer Verweilzeit unter Umständen nur zum Teil verdampft*, also in die anregbare Form von Atomen bzw. Molekülen gebracht wird. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich nicht nur zahlreiche bekannte Beeinflussungen – z. B. die Beeinträchtigung der Ca-Bestimmung durch Sulfat, Phosphat und Silicat – erklären, sondern sicher auch durch chemische Überlegungen neue Möglichkeiten zur Lösung schwieriger analytischer Aufgaben finden.

Zusammenfassung.

1. Die durch die „Querempfindlichkeit“ und „Anregungsbeeinflussung“ veranlaßten Störungen bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Alkalien in Gegenwart von Erdalkalien wurden eingehend untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß diese Schwierigkeit durch Zusatz von Aluminiumnitrat zur Probelösung behoben werden kann. Bei Anwendung der mitgeteilten Arbeitsweise lassen sich Hundertstel Prozente Alkali in Erdalkali bestimmen.

3. Die starke Beeinträchtigung der Erdkaliemission durch Aluminiumsalze wird diskutiert und auf Bildung schwerflüchtiger und schlecht wärmeleitender Verbindungen, die während ihrer kurzen Verweilzeit in der Flamme nur wenige Erdkaliatome bzw. Moleküle abgeben, zurückgeführt.

* Die irrige Ansicht, daß die Probe völlig verdampft, scheint weit verbreitet; in Wahrheit werden die in die Flamme eingeführten Teilchen erhitzt und spalten je nach Flüchtigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Flammentemperatur und Verweilzeit mehr oder weniger Atome und Moleküle ab, die angeregt werden können.

4. Die Hypothese der Bildung stabiler, schwerflüchtiger und schlecht wärmeleitender chemischer Verbindungen erlaubt die Deutung zahlreicher bekannter Fälle von Emissionserniedrigung.

5. Die Ergebnisse unserer Untersuchung zeigen, daß bei Bearbeitung flammenphotometrischer Aufgaben den in der Flamme stattfindenden chemischen Umsetzungen besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Verschiedene noch nicht abgeschlossene Arbeiten haben diese Tatsache erneut bestätigt.

Literatur.

- ¹ BELKE, J., u. A. DIERKESMANN: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **205**, 629 (1948). — ² MITCHELL, R. L., and J. M. ROBERTSON: J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, Trans. 269 (1936). — ³ VON OER, A., u. H.-J. HÖFERT: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **214**, 109 (1951). — ⁴ RIEHM, H.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **36**, 109 (1945). — ⁵ SCHUHNECHT, W.: Optik **10**, 276 (1953).

Dr. W. SCHUHNECHT, St. Ingbert/Saar, Ensheimer Straße 35 (Saargebiet).

Aus dem Institut für anorganische Technologie und analytische Chemie
der technischen Hochschule Graz.

Über die Ausschaltung größerer Eisenmengen bei komplexometrischen Titrationen.

Von

H. FLASCHKA und R. PÜSCHEL.

(Eingegangen am 10. August 1954.)

Komplexometrische Titrationen, die mit Eriochromschwarz T als Indicator durchgeführt werden, wie die Bestimmung von Calcium, Magnesium, Blei, Mangan, Zink, Indium und anderen mehr werden im allgemeinen durch Eisen gestört, welches den Indicatorumschlag unmöglich macht. Wie aus Untersuchungen über die Bestimmung der Wasserhärte hervorgeht, sind Spuren von Eisen ohne Einfluß. So z. B. berichtet KNE¹, daß 3 mg Fe/liter die Titration nicht stören. Liegt etwas mehr Eisen vor, dann kann man unter Umständen durch Verdünnen der Probe unter die Störgrenze gelangen. Andernfalls muß das Eisen unschädlich gemacht werden. Wie BORSTEN und KNIPPHORST² mitteilen, können bis zu 8 mg Fe/liter durch Zugabe von Na-Diäthylthiocarbaminat ausgeschaltet werden. Bis zu 20 mg Fe/liter können durch Reduktion mit Hydroxylamin unschädlich gemacht werden. CHENG und Mitarb.⁴ verwenden ebenfalls Na-Diäthylthiocarbaminat zu Behebung der Eisenstörung (und auch der von Kupfer und Mangan), extrahieren aber den Carbaminatkomplex vor der Titration mit *i*-Amylalkohol. So kann noch in Lösungen gearbeitet werden, die anfangs 3 mg Fe in 50 ml Probe ($\approx$ 600 mg/liter) enthalten. Zur Ausschaltung kleinerer Mengen von

Störelementen, darunter auch Eisen, kann Kaliumcyanid verwendet werden^{2, 6}.

Größere Mengen von Eisen mußten bisher immer durch ein mehr oder weniger umständliches Trennungsvorgehen aus der Lösung entfernt werden. Für die Analyse von Kalkstein, Dolomit¹ und Silicaten⁵ wurde die Ammoniumtrennung herangezogen. Das Zinkoxydverfahren nach SLAWIK¹² leistet bei vielen Analysen hervorragende Dienste und wurde sowohl im Makro-⁹ als auch im Mikromaßstab⁷ mit Erfolg zur Abtrennung des Eisens verwendet.

Abgesehen von dem oft beträchtlichen Zeitbedarf dieser Trennungsvorgehen, sind sie nicht immer generell verwendbar (z. B. Indium!), weshalb das Studium, eine Möglichkeit zur Maskierung von Eisen zu finden, durchaus lohnenswert erschien.

Während z. B. die Maskierung kleiner Eisenmengen bei der Titration der Wasserhärte durch Zugabe von Kaliumcyanid ohne weiters möglich ist⁶, treten bei größeren Eisengehalten Schwierigkeiten auf. Die Überführung in das komplexe Eisencyanid verläuft langsam, oftmals unvollständig, und auch die Reduktion zum Ferrocyanid gelingt nur schwer.

Für die Durchführung der Titration mit Eriochromschwarz T als Indicator ist aber die vollständige Umwandlung des Eisens in das Cyanoferat(II) unbedingt notwendig, da sowohl freies Eisen als auch Cyanoferat(III) den Indicatorumschlag stören.

Das Problem wurde eingehend studiert⁹ und es wurde gefunden, daß durch Verwendung geeigneter Reagenzien und vor allem durch Einhalten einer genauen Reihenfolge ihrer Zugabe unschwer auch Mengen von 200 mg Eisen und mehr einwandfrei maskiert werden können.

Das Eisen muß vorerst in schwach saurer Lösung reduziert werden. Hierzu hat sich von mehreren erprobten Chemikalien die Ascorbinsäure als am geeignetsten erwiesen. Sie reduziert rasch und quantitativ und hat auch im alkalischen Gebiete, das für die Titration mit Eriochromschwarz T eingestellt werden muß, reduzierende Wirkung.

Nach der Reduktion des Eisens wird mit Ammoniak bis zum Auftreten einer bleibenden Trübung neutralisiert, um einer Entwicklung von Blausäure bei der Zugabe von Kaliumcyanid zu begegnen. Das Kaliumcyanid wird hierbei zweckmäßig in fester Form zugegeben, da eine konzentrierte Lösung stark alkalisch ist und das Glas des Vorratsgefäßes stark angreift. Hierdurch werden oftmals störende Mengen von Aluminium und Calcium in die Analyse eingeschleppt.

Durch Zugabe von Kaliumcyanid wird die Analysenlösung stark alkalisch, wodurch man in einen pH-Bereich kommt, bei dem schon die orangerote Form F''' des Eriochromschwarz T entsteht (vgl. SCHWARZENBACH und BIEDERMANN¹¹). Es müssen daher ausreichende Mengen an Puffer oder auch an festem Ammoniumchlorid zugesetzt werden.

Die Bildung von Cyanoferrat(II) wird durch Erwärmen beschleunigt. Man erhält bei einer Temperatur von 70—80° C eine vollkommen klare, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, in der man ohne Störungen den Eriochromschwarz T-Umschlag mit Magnesium- und Komplexonlösung beliebig oft hin und her wechseln lassen kann. Der gelbe Hintergrund verändert den Umschlag allerdings von rot-blau nach rot-grün, was vielfach jedoch noch besser erkannt wird².

Allerdings treten nun bei einigen Elementen Schwierigkeiten auf. Zum Beispiel wird Indium als Cyanoferrat(II) gefällt, Blei fällt als Hydroxyd und auch in Anwesenheit größerer Mengen von Mangan bilden sich Niederschläge. Versuche, diesen Übelständen durch eine als erstes erfolgende Zugabe von Weinsäure zu begegnen, haben fehlgeschlagen. Der Abfall des Eisenpotentials durch die ziemlich feste Bindung im Tartratkomplex wirkt stark hemmend auf den Reduktionsvorgang und auch die Überführung in den Cyankomplex gelingt nicht mehr glatt. Die Störungen können jedoch wie folgt sehr einfach behoben werden. Man führt die Maskierung des Eisens wie oben beschrieben durch und erhält nach dem Erwärmen eine vollkommen helle, aber trübe Lösung. Läßt man in diese nun unter gutem Schwenken Komplexonmaßlösung im Überschuß einfließen, so lösen sich die Niederschläge ohne weiteres auf. Der Komplexonüberschuß wird nun mit einer eingestellten Magnesiumchloridlösung zurücktitriert. Die Komplexonmaßlösung gleich am Anfang zuzusetzen verbietet sich, da das Eisenkomplexonat noch viel stabiler ist als der entsprechende Tartratkomplex. Wohl aber kann man die Komplexonlösung als letzte vor dem Erwärmen zugeben, wodurch man dann vollkommen helle und klare Lösungen erhält. Die Menge der Komplexonlösung ist aber bei Vorliegen völlig unbekannter Proben schwer zu bemessen.

Die Methode der Rücktitration empfiehlt sich auch bei Calcium und Magnesium, die im allgemeinen keine trüben Lösungen ergeben. Doch geht die Titration erfahrungsgemäß besser vor sich und auch der Indikatorumschlag ist schärfer. Das Arbeiten mit zwei Maßlösungen besitzt überdies den Vorteil, daß man den Umschlag mehrmals hin- und herpendeln läßt und aus mehreren Ablesungen das Mittel zieht. Hierdurch wird der Tropfenfehler wesentlich verkleinert.

Lösungen und Reagenzien.

0,100 m Komplexon III-Maßlösung. 37,25 g Komplexon III (Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) werden in bidestilliertem Wasser zu 1 Liter gelöst.

Etwa 0,1 m Magnesiumchloridlösung. Eine annähernd berechnete Menge von analysenreinem, kristallisiertem Magnesiumchlorid wird in Wasser gelöst und der Titer gegen die Komplexonlösung eingestellt.

Pufferlösung. 13,4 g Ammoniumchlorid, p. a., und 88 ml konz. Ammoniak (0,91) werden in bidestilliertem Wasser zu 250 ml gelöst.

Indicator. Eriochromschwarz T und Natriumchlorid, p. a., werden im Verhältnis 1:200 innigst miteinander verrieben.

Ascorbinsäure DBA 6 fest. Kaliumcyanid fest, p. a.

Die sonst verwendeten Metallsalzlösungen wurden aus analysenreinen Präparaten hergestellt und ihr Gehalt in geeigneter Weise durch Titration gegen die Komplexlösung¹² ermittelt.

Arbeitsvorschrift.

Die Probe wird schwach sauer auf p_H etwa 2—3 eingestellt und mit einigen Spatelspitzen voll fester Ascorbinsäure versetzt (vollständiges Verschwinden der Eisenfarbe). Nun läßt man unter gutem Umschütteln verdünntes Ammoniak oder auch Pufferlösung zufließen, bis eine bleibende Trübung entsteht. Die Färbung dieses Niederschlages ist je nach Menge der zugesetzten Reagenzien hell bis dunkelgrün, schwarzgrün oder auch violett, was jedoch auf die Analyse ohne Einfluß ist.

Tabelle 1. *Bestimmung von Calcium, Magnesium, Mangan und Blei neben verschiedenen Mengen von Eisen nach dessen Maskierung mit Kaliumcyanid.*

Vorgelegt mg	Eisen mg	Gefunden mg	Differenz mg
11,82 Mg	0	11,82	0,00
	7	11,80	—0,02
	33	11,78	—0,04
	65	11,84	+0,02
	130	11,82	0,00
20,04 Ca	0	20,06	+0,02
	6	20,04	0,00
	33	20,03	—0,01
	130	20,00	—0,04
1,48 Mn	65	1,48	0,00
13,41	65	13,35	—0,06
33,80	16	33,84	+0,04
	24	33,67	—0,13
	33	33,78	—0,02
	130	33,84	+0,04
50,70 Pb	0	50,77	+0,07
	7	50,56	—0,14
	65	50,56	—0,14
	130	50,77	+0,07

Nun trägt man spatelweise festes Kaliumcyanid im Überschuß ein, verdünnt mit Wasser auf etwa 200–250 ml, gibt 20 ml Pufferlösung zu und erwärmt. Die Lösung hellt auf und ist bei Erreichen einer Temperatur von 70–80° C vollkommen hellgelb. In die warme Lösung läßt man aus einer Bürette Komplexlösung langsam und unter gutem Umschwenken zufließen, bis die Lösung klar geworden ist. Nun gibt man Indicatorpulver hinein, bis eine kräftige blaugrüne Färbung entsteht, titriert den Komplexonüberschuß mit Magnesiumlösung auf rot und bringt anschließend mit Komplexlösung auf eben wieder blaugrün. Der Umschlag kann mehrmals erreicht werden; man nimmt als Berechnungsunterlage das Mittel aus mehreren Ablesungen.

Variante: Man setzt, wenn die zu erwartende Menge an zu titrierendem Metall einigermaßen bekannt ist, einen Komplexonüberschuß vor dem Erwärmen zu. Die Lösung wird in der Hitze dann vollkommen hell und auch klar.

Berechnung: $(V_K - F \cdot V_M) \times \ddot{A} = \text{mg Metall}$; $V_K = \text{ml } 0,1 \text{ m Komplexonlösung}$; $V_M = \text{ml Magnesiumlösung mit dem Faktor } F$; $\ddot{A} = \text{Äquivalentgewicht des Metalles, bei } 0,1 \text{ m Lösung Atomgew. } 10$. Die Titrationen können auch mit hoher Genauigkeit im Mikromaßstab mit 0,01 m Lösungen durchgeführt werden.

Wie in Tab. I (S. 333) gezeigt wird, sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte sehr gut. Durch Ausschaltung des Tropfenfehlers mittels des mehrmaligen Einpendelns des Endpunktes erzielt man eine höhere Titrationsgenauigkeit als sonst mit $\pm 0,02 \text{ ml}$ üblich ist. Die etwas größeren Streuungen beim Blei ergeben sich aus dessen größerem Äquivalentgewicht. Es lassen sich auch noch größere Eisenmengen, als in der Tabelle angeführt sind, ohne weiteres maskieren. Doch muß dann wegen des stärkeren Gelbtones der Lösung in etwas größerer Verdünnung gearbeitet werden.

Der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz, sei auch an dieser Stelle für die Überlassung von Komplexonpräparaten herzlichst gedankt.

Literatur.

¹ BANEWICZ, J. J., and C. T. KENNER: *Analyt. Chemistry* **24**, 1186 (1952); vgl. diese Z. **141**, 53 (1954). — ² BIEDERMANN, W., u. G. SCHWARZENBACH: *Chimia* **2**, 56 (1948). — ³ BORSTEN, H., u. L. C. E. KNIPHORST: *De Tex* **12**, 479 (1953). — ⁴ CHENG, K. L., S. W. MELSTED and R. H. BRAY: *Soil Sci.* **75**, 37 (1953); vgl. diese Z. **141**, 54 (1954). — ⁵ COREY, R. B., and M. L. JACKSON: *Analyt. Chemistry* **25**, 624 (1953); vgl. diese Z. **141**, 373 (1954). — ⁶ FLASCHKA, H.: *Melliand Textilber.* **34**, 1059 (1953); vgl. diese Z. **143**, 205 (1954). — ⁷ FLASCHKA, H., A. AMIN and R. ZAKI: *Chemist-Analyst* **43**, 67 (1954). — ⁸ KNE, K.: *Österr. Wasserwirtsch.* **4**, 13 (1952). — ⁹ PÜSCHEL, R.: *Diplomarbeit*, T. H. Graz, 1954. — ¹⁰ SCHWARZENBACH, G., u. W. BIEDERMANN: *Helv. chim. Acta* **31**, 678 (1948). — ¹¹ SCHWARZENBACH, G., u. H. FLASCHKA: „Komplexone“ Zofingen, Schweiz. Siegfried A.G. — ¹² SLAWIK, P.: *Chemiker-Ztg.* **34**, 648 (1910).

Priv. Doz. Dr. H. FLASCHKA, Graz, Schillerplatz 9.

Aus dem Chemischen Institut der Hindu-Universität, Banaras-5 (Indien).

Die Bestimmung von Uran mit Alkalihexacyanoferrat(III).

Von

G. S. DESHMUKH und M. K. JOSHI.

(Eingegangen am 29. Juni 1954.)

Die volumetrische Bestimmung von Uran beruht auf seiner Reduktion zum vierwertigen Ion und anschließender Reoxydation mit einem Oxydationsmittel.

Die Reduktion wird im allgemeinen mit Hilfe von Zink¹⁰ durchgeführt. Hierbei erhält man, ebenso wie bei anderen Reduktionsmitteln^{2,5,6,12,14,15} eine Mischung von dreiwertigem und vierwertigem Uran; das dreiwertige

Uran wird anschließend durch Luft zum vierwertigen Zustand aufoxydiert. Die direkte quantitative Reduktion zum vierwertigen Zustand kann mit Hilfe von flüssigem Zinkamalgam¹¹ oder Silber² unter bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen durchgeführt werden. Meistens wird als Reduktionsmittel amalgamiertes Zink in Form eines JONES Reduktors¹⁵ verwendet. E. D. M. CAMPBELL und C. E. GRIFFIN³ reduzierten eine Mischung, welche Uran und Vanadin enthielt, durch rasches Kochen mit Schwefelsäure in einem Gefäß, welches außerdem eine auf 100° C gehaltene Aluminiumspirale enthielt. G. JANDER und K. REEH¹¹ fanden ebenfalls, daß metallisches Aluminium sechswertiges Uran in schwefelsaurer Lösung quantitativ zu U^{IV} reduziert.

Von den verschiedenen Oxydationsmitteln wird meistens $KMnO_4$ ^{3, 11, 15} für die Titration von Uran(IV)-lösungen benutzt, obgleich auch über die Verwendbarkeit von $K_2Cr_2O_7$ ¹⁴ und $Fe_2(SO_4)_3$ ⁶ berichtet worden ist. M. BIRNBAUM und S. M. EDMONDS² titrieren Uran(IV)-salz bei 50° C mit Cer(IV)-sulfat und Ferroin als Indicator. Die Verf. fanden die Resultate nicht befriedigend. Die Ergebnisse einer Titration bei Raumtemperatur und in Gegenwart von wenig Phosphorsäure sind jedoch richtig und der Vorgang verläuft schnell. Die Reduktion des Urans zum vierwertigen Zustand mit Hilfe einer Zinkspirale in einer Lösung, welche Salzsäure und Perchlorsäure enthält, und die nachfolgende Titration mit Cer(IV)-salz bei Benutzung von Ferroin als Indicator ist von J. H. McCCLURE und C. V. BANKS⁴ untersucht worden.

Über den Gebrauch von Alkalihexacyanoferrat(III) als Oxydationsmittel bei der Bestimmung von Uran liegen bisher nur wenige Angaben vor. Die Ergebnisse, über die in dieser Arbeit berichtet wird, beziehen sich auf dieses Oxydationsmittel und seine Brauchbarkeit für die quantitative Bestimmung des Urans.

Versuche.

Eine Lösung von Uranylsulfat bekannten Gehaltes wurde durch Lösen von reinem Natriumuranat (Merck) in Schwefelsäure hergestellt. Der Säuregehalt wurde auf 2–3 n eingestellt und der Urangehalt nach der klassischen Oximethode bestimmt. 10 ml dieser Lösung in einer 100 ml fassenden, verschließbaren konischen Flasche wurden mit 5 ml 5 n Schwefelsäure und einem Streifen von reinem Aluminiummetall versetzt (0,4–0,5 g eines Merck-Präparates). Die Flasche wurde 15–20 min erhitzt bis die gelbe Farbe des Uranylsulfats in das charakteristische Apfelgrün des Uran(IV)-salzes überging. Dann wurde die Flasche sofort verschlossen und mit Eiswasser gekühlt, um eine Luutoxydation der heißen Uran(IV)-lösung zu vermeiden. Die Lösung wurde durch einen Gooch-Tiegel in eine Saugflasche von 400 ml Fassungsvermögen, welche seitlich mit einem Ansatz zum Durchleiten von Stickstoff versehen war, filtriert. Die Filtration wurde durch volles Aufdrehen der Pumpe beschleunigt. Das zurückbleibende Aluminium in der konischen Flasche wurde 3–4 mal mit 2 n Schwefelsäure und anschließend 2–3 mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Man nahm den Gooch-Tiegel dann ab und leitete 5–10 min lang Luft durch die kalte Uran(IV)-lösung, um die Oxydation von

Tabelle I.

Nr.	Angewandte: Uranisalz-Lösung	Zu den Titrationen verbraucht						Nach der Oxydationsmethode Uran (a) in g	Aus den Titrationen berechnetes Urangewicht			Differenzen in g			
		Ce(SO ₄) ₂ -Lösung		Na ₂ S ₂ O ₃ -Lösung		As ₂ O ₃ -Lösung			Ce(SO ₄) ₂ - Methode (b) in g	Na ₂ S ₂ O ₃ - Methode (c) in g	As ₂ O ₃ - Methode (d) in g	(a—b)	(a—c)	(a—d)	
		Nor- malität	ml	Nor- malität	ml	Nor- malität	ml								
1	25,0	0,06032	41,75	0,09781	25,80	0,10000	25,25	0,3008	0,3000	0,3006	0,3007	+ 0,0008	+ 0,0002	+ 0,0001	
2	20,0	0,06032	33,40	0,10000	20,20	0,10000	20,20	0,2406	0,2400	0,2406	0,2406	+ 0,0006	± 0	± 0	
3	20,0	0,06032	29,45	0,08322	21,30	0,10000	17,75	0,2118	0,2113	0,2113	0,2113	+ 0,0005	+ 0,0005	+ 0,0005	
4	20,0	0,08802	17,80	0,10300	15,20	0,10000	15,65	0,1866	0,1865	0,1866	0,1864	+ 0,0001	± 0	+ 0,0002	
5	10,0	0,06032	16,70	0,10000	10,10	0,10000	10,10	0,1203	0,1200	0,1203	0,1203	+ 0,0003	± 0	± 0	
6	10,0	0,06032	14,70	0,08320	10,65	0,10000	8,85	0,1059	0,1056	0,1056	0,1054	+ 0,0003	+ 0,0003	+ 0,0005	
7	10,0	0,08802	8,90	0,10300	7,60	0,10000	7,825	0,09330	0,09328	0,09330	0,09320	+ 0,0002	± 0	+ 0,0001	
8	20,0	0,06032	8,40	0,10000	5,05	0,10000	5,05	0,06015	0,06033	0,06015	0,06015	— 0,00018	± 0	± 0	
9	10,0	0,08802	5,15	0,10300	5,15	0,10000	4,55	0,05401	0,05398	0,05403	0,05419	+ 0,00003	— 0,00002	+ 0,00018	
10	10,0	0,06032	4,20	0,05000	5,05	0,05000	5,05	0,03006	0,03016	0,03007	0,03007	+ 0,00010	+ 0,00001	+ 0,00001	
11	10,0	0,06032	3,65	0,06035	3,65	0,05000	4,40	0,02635	0,02620	0,02624	0,02620	+ 0,00017	+ 0,00011	+ 0,00015	

Uran(III) zu Uran(IV) zu bewirken¹⁷. Dann wurde ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet und ein gemessener Überschuß von Hexacyanoferrat(III)-lösung (Merck) hinzugesetzt; danach fügte man 3 n Natronlauge hinzu, bis die Farbe des rötlichbraunen Niederschlages von Uran(IV)-hexacyanoferrat(III) vollkommen nach Gelb umgeschlagen war. Die hierfür benötigte Laugenmenge wurde notiert. Der Inhalt der Flasche wurde 15—20 min lang in der Stickstoffatmosphäre sich selbst überlassen. Nach diesen jeweils gleichbleibenden Bedingungen wurden 3 Reihen von Versuchen angesetzt. In der ersten Reihe wurde die schließlich erhaltene Lösung mit mindestens 5—10 ml mehr 3 n Schwefelsäure angesäuert, als vorher 3 n Natronlauge zur Neutralisation verbraucht worden war. Das gebildete Hexacyanoferrat(II) wurde mit eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung titriert. In den anderen beiden Versuchsreihen wurde der Flascheninhalt nur gerade mit 2 n Schwefelsäure angesäuert und das unverbrauchte Hexacyanoferrat(III) jodometrisch gegen Thiosulfat bzw. arsenige Säure titriert. Im letzten Fall wurde der pH-Wert der Lösung mit einem Borsäure-Boraxpuffer eingestellt⁹. Das Volumen der für die Oxydation des Uran(IV)-salzes benötigten Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung ergibt sich durch Subtraktion des Titrationswertes von der ursprünglich vorhandenen Menge, und die vorliegende Menge an Uran kann nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet werden. Man erkennt, daß 1 ml von 0,1 n Ce(SO₄)₂, As₂O₃- oder

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung 0,01191 g Uran entspricht. Eine Auswahl der Resultate ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Alkalihexacyanoferrat(III), welches häufig als Oxydationsmittel benutzt wird^{7,8}, reagiert nach der Gleichung¹:



und die Oxydation von Uran(IV) zu Uran(VI) kann folgendermaßen geschrieben werden:



Es wurde festgestellt, daß der Oxydationsvorgang von der Menge an zugesetztem Hexacyanoferrat(III) abhängig ist und quantitativ in Gegenwart des $1\frac{1}{2}$ —2fachen Überschusses an Oxydationsmittel verläuft. Jede Abweichung von dieser Grenzkonzentration an Hexacyanoferrat(III) gab falsche Resultate. Ein bemerkenswerter Vorteil dieser Methode liegt darin, daß bei der Titration von Hexacyanoferrat(II) durch Cer(IV)-sulfatlösung kein Indicator benötigt wird. Das während der Oxydation gebildete Uranylhexacyanoferrat(II) dient selbst als innerer Indicator. Die Titration wird unter heftigem Schütteln und tropfenweiser Zugabe der Cer(IV)-salzlösung ausgeführt. Das Uranylhexacyanoferrat(II) löst sich dabei langsam auf und der Endpunkt ist durch einen scharfen Farbumschlag vom Tieffrot des Uranylhexacyanoferrat(II) zum Bläßgelb des Uranylhexacyanoferrats(III) charakterisiert. Um die Gültigkeit dieser Beobachtungen auszuprobieren, wurde eine Reihe von Titrationen mit bekannten Mengen an Kaliumhexacyanoferrat(II) in schwefelsaurem Medium mit Cer(IV)-sulfatlösung ausgeführt, wobei Uranylsulfat oder -nitrat als Indicator dienten. Einige typische Resultate sind in Tab. 2 wiedergegeben. Sie zeigen eine ausgezeichnete Übereinstimmung

Tabell 2. Titration von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung unter Benutzung von Uranylsalz als Indicator.

Nr.	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - Lösung ml	Verbrauch an 0,1035 n $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - Lösung ml	Gefunden g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		Diffe- renzen
			mit Ferroin als Indicator	mit Uranylsalz als Indicator	
1	10,0	2,60	0,09908	0,099075	0
2	20,0	5,20	0,1982	0,1982	0
3	30,0	7,80	0,2973	0,2973	0
4	40,0	10,40	0,3963	0,3963	0

mit den Werten, welche man bei Benutzung von Ferroin als Indicator¹⁶ erhält. Ganz ähnlich zeigte bei der Bestimmung des überschüssigen Hexacyanoferrats(III) mit Natriumthiosulfat und/oder arseniger Säure ein scharfer Farbumschlag von Blau nach Tieffrot oder Braun den Endpunkt der Titration an.

Im allgemeinen werden die Titrationsen von Uran(IV) bei erhöhter Temperatur durchgeführt^{2, 13}, wobei die Gefahr einer Oxydation durch Luft auftritt. Da aber bei unserer Methode ein Überschuß an Oxydationsmittel in einer inerten Atmosphäre verwendet wird, ist diese Fehlermöglichkeit ausgeschlossen. Ein weiterer Vorteil liegt in dem Gebrauch der titerbeständigen Lösungen von Cer(IV)-sulfat und arseniger Säure.

In Fortsetzung der vorstehenden Untersuchungen wird zur Zeit die Bestimmungsmöglichkeit des Urans durch Reduktion mit Aluminium und Schwefelsäure oder Salzsäure und Rückoxydation durch selenige Säure und Alkalijodid geprüft.

Die Autoren danken Prof. S. S. JOSHI für die Hilfe und sein freundliches Interesse an dieser Arbeit. Ebenso sei verbindlich gedankt für die Verleihung eines senior N. I. S. research fellowship an G. S. DESMUKH und eines U. P. Scientific research committee scholarship an M. K. JOSHI.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue volumetrische Methode für die Bestimmung von Uran beschrieben, welche auf seiner Reduktion zum vierwertigen Ion durch Aluminium und Schwefelsäure und nachfolgende Oxydation mit einem Überschuß von Alkalihexacyanoferrat(III) beruht. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen verläuft die Reduktion des sechswertigen Urans zum vierwertigen quantitativ und das Uran(IV) ist stabil, wenn der Gesamtsäuregehalt der Uransalzlösung zwischen 2 und 3 n gehalten wird. Der Urangehalt einer vorgelegten Lösung wird durch Bestimmung des gebildeten Hexacyanoferrats(II) oder des verbrauchten Hexacyanoferrats(III) mit eingestellter Cer(IV)-sulfatlösung bzw. Natriumthiosulfat und/oder arseniger Säure ermittelt. Die Alkalikonzentration kann über einen weiten Bereich variieren. Die Oxydation von Uran(IV) zu Uran(VI) ist quantitativ, und man erhält genaue Ergebnisse, wenn man darauf achtet, daß ein zu großer Überschuß an Hexacyanoferrat(III) vermieden wird.

Literatur.

- ¹ BARNES: J. Indian chem. Soc. **16**, 308 (1939). — ² BIRNBAUM, N., and S. M. EDMONDS: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 155 (1940); vgl. diese Z. **124**, 120 (1942). — ³ CAMPBELL, E. D. M., and CH. E. GRIFFIN: Ind. Engng. Chem. **1**, 661 (1909); vgl. diese Z. **51**, 252 (1912). — ⁴ MCCLURE, J. H., and C. V. BANKS: Proc. Iowa Acad. Sci. **55**, 263 (1948). — ⁵ COOKE, W. D., F. HAZEL and W. M. McNABB: Analyt. Chemistry **22**, 654 (1950). — ⁶ COOKE, W. D., F. HAZEL and W. M. McNABB: Anal. chim. Acta **3**, 656 (1949); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951). — ⁷ CUY, E. G., and W. C. BRAY: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1786 (1924). — ⁸ DESMUKH, G. S., and SH. BAI: (erscheint demnächst in J. Indian chem. Soc.). — ⁹ DESMUKH, G. S., and B. R. SANT: J. Indian chem. Soc. **29**, 543 (1952); vgl. diese Z. **140**, 69 (1953). — ¹⁰ EWING, D. T., and M. WILSON: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2105 (1931); vgl. diese Z. **93**, 382 (1933). — ¹¹ JANDER, G., u. K. REEH: Z. anorg. allg. Chem. **129**, 293 (1923); vgl. diese Z. **63**, 451 (1923). — ¹² LUYCK, M. A.: Bull. Soc. chim.

Belgique **40**, 269 (1931); vgl. diese Z. **93**, 382 (1933). — ¹³ MILLER, E., u. A. FLATH: Z. Elektrochem. **29**, 500 (1923). — ¹⁴ SOMEYA, K.: Z. anorg. allg. Chem. **152**, 368 (1926); vgl. diese Z. **71**, 75 (1927). — ¹⁵ TREADWELL, W. D., u. M. BLUMENTHAL: Helv. chim. Acta **5**, 732 (1922); vgl. diese Z. **63**, 450 (1923). — ¹⁶ VOGEL, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 384. London: Longmans, Green and Co. 1948. — ¹⁷ VOGEL, A. I.: A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 394. London: Longmans, Green and Co. 1948. — ¹⁸ WEISS, G., and P. BLUM: Bull. Soc. chim. France **14**, 735 (1947).

G. S. DESHMUKH, D. Sc., Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India).

Aus der Staatl. Landwirtschaftl. Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg
(Direktor: Priv.-Doz. Dr. H. RIEHM).

Vereinfachte Bestimmung des Bors in Pflanzen mit 1,1'-Dianthrimit.

Von
H. BARON.

(Eingegangen am 31. August 1954.)

Die recht zahlreichen, im Schrifttum angeführten Methoden zur Bestimmung kleiner Bormengen laufen alle darauf hinaus, das Bor über die Orthoborsäure zu bestimmen. Neben den schon länger bekannten Titrationsverfahren sind es vor allem die colorimetrischen Bestimmungen, die sich in letzter Zeit dank geeigneter Reagenzien und verbesserter Photometer in den verschiedensten Modifikationen eingeführt haben.

Die heute gebräuchlichen colorimetrischen Verfahren benutzen mit Ausnahme des Curcumins fast durchweg die Eigenschaft der Borsäure, mit organischen Farbstoffen wie Carmin, Carminsäure, Chinalizarin, Chromotrop 2 B und 1,1'-Dianthrimit in konzentrierter Schwefelsäure gefärbte Verbindungen einzugehen, deren Farbtiefe mit der Borsäurekonzentration zunimmt und daher auf photometrischem Wege ermittelt werden kann. Es sei in diesem Zusammenhang auf die erst kürzlich erschienenen, zusammenfassend referierenden Arbeiten von OTTING³ und SCHULTZE-GROBLEBEN⁶ verwiesen.

Die genauesten Ergebnisse bei der Bestimmung der in Pflanzen enthaltenen kleinen Bormengen wurden bisher mit dem von ELLIS und Mitarb.² beschriebenen 1,1'-Dianthrimit — Di-[anthrachinonyl(1)]-amin erhalten. Dabei schlagen die einzelnen Autoren einen verschiedenen Weg in der Vorbereitung der Proben zur Analyse ein. ELLIS und Mitarb. geben neben der nassen Veraschung auch die trockene Veraschung an. Bei dieser verfahren sie so, daß sie das Pflanzenmaterial bei 600° C veraschen, in 0,07 n Schwefelsäure aufnehmen, einen aliquoten Teil davon mit überschüssiger Calciumhydroxydsuspension alkalisch machen,

zur Trockne eindampfen und den Rückstand jetzt mit konzentrierter Schwefelsäure aufnehmen. OTTING verascht das Pflanzenmaterial nur auf nassem Wege direkt in konzentrierter Schwefelsäure und schließt die Borreaktion unmittelbar an. ROTH^{4,5} schlägt dagegen zur Ausschaltung störender Ionen vor, die Borsäure zuerst als Methylester von der Masse der Analysensubstanz abzudestillieren und im Destillat die Bestimmung der Borsäure vorzunehmen.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich sowohl auf die Aufbereitung der Proben als auch auf die folgende colorimetrische Borbestimmung. Es zeigte sich, daß das Eindampfen der Aschenlösung mit Alkalien sowie die Destillation der Borsäure umgangen werden kann, was die Bestimmung wesentlich vereinfacht. Neben dieser Vereinfachung wird gleichzeitig die Empfindlichkeit der Reaktion durch das Wasser-Schwefelsäureverhältnis gesteigert. Hierüber soll im folgenden kurz berichtet werden. Als Meßgerät verwendeten wir dabei ELKO II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen.

Allgemeines zur Methodik.

Das carminrote Dianthrimid* löst sich in konzentrierter Schwefelsäure (1,84) bei einer Konzentration von 0,5 g/l mit dunkel olivgrüner Farbe. Diese Konzentration ist bei allen hier beschriebenen Versuchen beibehalten worden. Gibt man beispielsweise zu 5 ml dieser Lösung die zu bestimmende Borsäuremenge, gelöst in 15 ml konzentrierter Schwefelsäure hinzu und erhitzt bei Temperaturen um 90° C, so entwickelt sich nach kurzer Zeit eine der Bormenge entsprechende Blaufärbung. Wie die folgende Tab. 1 darlegt, besitzt die gebildete Farbverbindung ihr

Tabelle 1. *Lichtabsorption einer gleichbehandelten Dianthrimid-Schwefelsäurelösung und einer Bor-Dianthrimid-Schwefelsäurelösung.*

Zeiss-Filter	Extinktion		
	Blindlösung	Blindlösung + 5 µg Bor	Differenz
S 38 E	> 1,300	> 1,300	—
S 42 E	0,590	0,875	0,285
S 45	0,212	0,422	0,210
S 47 E	0,150	0,372	0,222
S 49	0,123	0,472	0,349
S 53	0,140	0,605	0,465
S 55 E	0,133	0,592	0,459
S 57 E	0,132	0,730	0,598
S 59 E	0,136	0,835	0,699
J 61,5	0,148	0,985	0,837
J 65,8	0,130	0,815	0,685
S 72	0,030	0,062	0,032
S 75	0,024	0,040	0,016

* Fa. E. Merck, Darmstadt; Darstellung vgl. A. ECKERT und K. STEINER¹.

Absorptionsmaximum bei dem Zeißschen Interferenzfilter J 61,5 $\cdot$ 615 $m\mu$ des ELKO-Gerätes. Die Tab. enthält die Werte einer Blindlösung und einer 5 μg Bor entsprechenden Borsäurelösung, deren Herstellung noch zu beschreiben ist.

Ähnlich dem Chinalizarin zeigt die Extinktion der Blaufärbung eine *Abhängigkeit vom Wassergehalt* der angewandten Schwefelsäure. Sie ist ferner abhängig von der *Erhitzungsdauer* und der *Erhitzungshöhe* und nicht zuletzt von der *Konzentration des Dianthrimids* in der Lösung.

a) *Einfluß des Wassergehaltes der Schwefelsäure auf die Stärke der Farbentwicklung.* Unter Beibehaltung der angegebenen Reagensmenge von 5 ml und Substitution der eingangs erwähnten restlichen 15 ml konzentrierter Schwefelsäure durch ansteigende Mengen Wasser, nimmt die Extinktion zunächst zu, um dann später wieder abzufallen (Tab. 2).

Tabelle 2. *Empfindlichkeit der Reaktion bei verschiedenem Wassergehalt der Schwefelsäure (Erhitzungsdauer 5 Std bei 70° C).*

n H ₂ SO ₄ ml	H ₂ SO ₄ (1,84) + 5 μg Bor ml	Reagens ml	Extinktion* (Filter J 61,5; s $\approx$ 2 cm)		
			Blindwert	Blindwert + 5 μg Bor	Differenz
0	15	5	0,147	0,731	0,584
1	14	5	0,123	0,876	0,753
2	13	5	0,095	0,933	0,838
2½	12½	5	0,090	0,920	0,830
3	12	5	0,082	0,883	0,801
4	11	5	0,065	0,655	0,590
5	10	5	0,056	0,350	0,294

* Mittel aus 3 Werten, größte Abweichung vom Mittelwert 1,8%.

Die Borlösungen zeigen nach 5 Std Erhitzungsdauer auf 70° C ein Maximum der Extinktion bei einem Verhältnis 17,5 bzw. 18,0 ml Schwefelsäure und 2,5 bzw. 2,0 ml n Schwefelsäure. Bei dem darunterliegenden Verhältnis 19 : 1 und dem darüberliegenden Verhältnis 17 : 3 fällt die Extinktion merklich ab. Die Extinktion zwischen 2 und 3 ml n Schwefelsäure unterscheidet sich dagegen nur wenig, so daß zur Bestimmung des Bors das günstige Wasser-Schwefelsäureverhältnis bei 17,5 : 2,5 liegt. *Diese Tatsache ergibt die Möglichkeit, das zu bestimmende Bor in 2,5 ml wäßriger Lösung zu 17,5 ml konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen, wobei in letzterer 5 ml des eingangs erwähnten Reagenses enthalten sind.*

Die im Vergleich gemachte Blindprobe fällt dagegen mit zunehmendem Wassergehalt ständig ab. Enthält die Lösung schließlich 8 ml H₂O und nur noch 12 ml konzentrierte Schwefelsäure, fällt das Dianthrimid als flockiger roter Niederschlag aus. Eine colorimetrische Messung wird dann unmöglich.

b) *Abhängigkeit der Bor-Dianthrimidbildung von Temperaturhöhe und Erhitzungsdauer.* Die blaue Bor-Dianthrimidverbindung bildet sich bei Zimmertemperatur nur sehr langsam. Schneller geht die Entwicklung durch Wärmezufuhr. Allerdings darf dabei die Temperatur nicht über einen bestimmten Wärmegrad hinausgehen, da sich das Reagens mit steigender Temperatur zersetzt. Sie muß aber doch wiederum so hoch sein, daß das Maximum der Farbbildung in einer annehmbaren Zeit abgeschlossen ist.

Tabelle 3. *Beständigkeit der Bor-Dianthrimidverbindung und des Reagenses bei verschiedenen Temperaturen und 5 stündiger Erhitzungsdauer.*

Temperatur ° C	Extinktion			Farbe der Lösung
	Blindwert	Blindwert + 5 µg Bor	Differenz	
70	0,101	0,935	0,834	unverändert gelbgrün
85	0,107	0,935	0,828	braunstichig
100	0,113	0,955	0,842	braunrot

Wie wir aus Tab. 3 entnehmen, nimmt bei gleicher Erhitzungsdauer aber steigender Temperatur das überschüssige Reagens eine braune Mischfarbe an, die bei 100° C braunrot erscheint. Trotz dieser anscheinenden Zerstörung des Farbstoffes bleibt die korrigierte Extinktion für die eingemessenen Bormengen annähernd gleich, d. h. aber auch, daß sich bei 70° C die Borverbindung bis zum Maximum bildet.

Tabelle 4. *Entwicklung des Bor-Dianthrimids bei 70° C nach 3, 4, 5 und 7 Std.*

Zeitdauer der Erhitzung bei 70° C	Extinktion* (Filter J 61,5; s = 2 cm)		
	Blindwert	Blindwert + 5 µg Bor	Differenz
3 Std	0,078	0,685	0,607 ± 0,019
4 „	0,079	0,825	0,746 ± 0,016
5 „	0,080	0,904	0,824 ± 0,012
7 „	0,078	0,908	0,830 ± 0,010

* Mittelwert aus je 3 Proben.

Während man bei einer Temperatur von 90° C nach 3 Std die Bor-Dianthrimid-Farmentwicklung als abgeschlossen betrachten kann³, wird dies nach den Werten in Tab. 4 bei 70° C erst in 5 Std erreicht. Bei 70° C bleibt aber das Reagens in jedem Falle unzersetzt erhalten, weshalb wir für die weiteren Untersuchungen diese Temperatur und Entwicklungsdauer beibehalten haben. Selbst nach 7stündiger Erhitzung bei 70° C hält sich die grünliche Färbung des Dianthrimids unzersetzt.

Weiter geht aus Tab. 4 deutlich hervor, daß die Farmentwicklung innerhalb des Versuchsfehlers proportional der Zeit ist. Es ist deshalb möglich, zu jedem Zeitpunkt die Farmentwicklung zu unterbrechen und den Extinktionswert der mitangesetzten Standardlösung als Bezugsgröße zur Berechnung einzusetzen. Dies ist

besonders dann nützlich, wenn das Untersuchungsmaterial mehr als $5\text{ }\mu\text{g}$ Bor in der angesetzten Probe enthält und bei voller Farbentwicklung nicht mehr gemessen werden könnte. Man erspart sich dadurch eine Wiederholung der Analyse.

c) *Beziehungen zwischen Farbstärke und Konzentration des Reagenses.* Die Stärke der gebildeten Blaufärbung ist nun bei gleicher Bormenge und Entwicklungszeit (5 Std bei 70°C) abhängig von der Konzentration des Dianthrimids in der Analysenlösung. Die Zusammenhänge sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. *Abhängigkeit der entwickelten Blaufärbung von der Zugabe steigender Mengen Reagens.*

Reagens ml	Extinktion (Filter J 61,5; s = 2 cm)		
	Blindwert	Blindwert + $5\text{ }\mu\text{g}$ Bor	Differenz
1	0,020	0,439	0,419
2	0,041	0,631	0,590
3	0,063	0,784	0,721
4	0,084	0,869	0,785
5	0,103	0,927	0,824
6	0,123	0,960	0,837

Mit steigender Reagenszugabe nimmt auch die Extinktion der $5\text{ }\mu\text{g}$ Borlösung erheblich zu. Die Extinktion der Probe mit 5 ml Reagenslösung übersteigt die der Probe mit 1 ml Reagenslösung um nahezu das Doppelte. Dagegen erhöht sich der Extinktionswert bei 4, 5 und 6 ml Reagenszugabe nur noch unwesentlich, was darauf hindeutet, daß eine Erhöhung der Reagensmenge keine Steigerung der Empfindlichkeit weiterhin mit sich bringt.

Auf Grund vorstehender Ergebnisse und Erfahrungen ergibt sich zusammenfassend folgende Modifikation der Methode:

1. Das Verhältnis 2,5 ml wäßrige Lösung + 12,5 ml Schwefelsäure (1,84) + 5 ml Reagens [0,5 g 1,1'-Dianthrimid Liter Schwefelsäure (1,84)] muß eingehalten werden, um ein Maximum der Farbentwicklung zu erreichen und eine Berechnungsgrundlage zu schaffen. Wie noch später auszuführen sein wird, ist es zweckmäßiger, die Zugabe der Schwefelsäure und des Reagenses getrennt durchzuführen, als die gleiche Menge Reagens in 17,5 ml Schwefelsäure auf einmal zuzusetzen.

2. Die zu bestimmende Bormenge muß, befreit von allen störenden Stoffen, in dieser 2,5 ml wäßrigen Lösung enthalten sein. Als störende Stoffe kommen vor allem alle oxydierenden Verbindungen in Frage, ferner solche Ionen, die mit Schwefelsäure Niederschläge bilden und daher eine Trübung in der zu messenden Lösung hervorrufen. In Heusachen sind Störungen beim Arbeiten nach dem aufgezeigten Analysengang nicht zu erwarten.

3. Die Reaktion der Borsäure mit Dianthrimid ist sehr empfindlich, so daß $5\text{ }\mu\text{g}$ in der beschriebenen Lösungsmittelmenge eine kräftige Färbung hervorrufen. Es ist daher zweckmäßig, die Analysenmenge so zu berechnen, daß mindestens $0,5\text{ }\mu\text{g}$ Bor, im Höchsfalle jedoch $5\text{ }\mu\text{g}$ Bor zur Bestimmung gelangen. Die Entwicklung der blauen Borfarbe erfolgt im Thermostaten bei 70°C und 5 Std Entwicklungsdauer, wobei mit der Zeitrechnung begonnen wird, wenn das Thermometer nach Einstellen der Analysenlösungen 70°C erreicht hat.

Die folgende Tab. 6 gibt die Extinktionswerte einer Standardreihe wieder, die unter Berücksichtigung obiger Punkte hergestellt wurde.

Tabelle 6. *Standardreihe mit ansteigenden Bormengen*
(Meßgerät: ELKO II, Filter J 61,5, $s = 2$ cm).

Bor μg	E (total)	E (total) — E (blind)	E/ μgB
0 (Bl.)	0,078	0	—
	0,079	0	—
0,5	0,160	0,081	0,166
	0,164	0,085	
1	0,248	0,169	0,164
	0,238	0,159	
2	0,409	0,330	0,165
	0,410	0,331	
3	0,573	0,494	0,165
	0,575	0,496	
4	0,734	0,655	0,164
	0,728	0,649	
5	0,900	0,821	0,164
	0,900	0,821	
7,5	1,30	1,22	0,163
	1,30	1,22	
10	1,68	1,60	1,58
	1,64	1,56	

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, daß die Extinktionswerte der Lösungen bis zu einem Gehalt von $7,5 \mu\text{g}$ Bor linear ansteigen und dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz folgen. Die einmal bis zum Farbmaximum entwickelten Proben bleiben nach unseren Messungen über 4 Wochen konstant. Abweichungen bis zu 10% der angegebenen Werte können beim Wechseln des Reagenses eintreten.

Spezielles zur Borbestimmung in Pflanzen.

Weit verbreitet ist die Ansicht, daß sich das in den Pflanzen enthaltene Bor beim Trocknen oder bei der trockenen Veraschung teilweise verflüchtigt. Große Borverluste sollen besonders bei zucker- und ölhaltigen Früchten infolge Bildung leichtflüchtiger Boresterverbindungen eintreten. Es wird deshalb von einigen Autoren schon das Trocknen der Proben und auch nachher das Veraschen mit Alkalizusätzen vorgenommen, teilweise sogar die nasse Veraschung empfohlen. Die in dieser Richtung von uns durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, daß kein Grund für diese Mehrarbeit vorhanden ist. Wir haben zunächst das gleiche Pflanzenmaterial bei 500 und 600°C verascht und nach obiger Methode bestimmt. Des weiteren haben wir dasselbe Material in einer Platinschale mit 50 ml $0,1$ n Natronlauge versetzt und nach 8stündiger

Einwirkung zunächst bei 130° C im Thermostaten getrocknet und dann mit den unbehandelten Proben zusammen bei 600° C im Muffelofen verascht.

Tabelle 7. *Boruntersuchung an verschiedenen Pflanzenprodukten ohne und mit Alkalibehandlung.*

Material	p. p. m.* Bor in Trockensubstanz			Größte Abweichung vom Mittelwert %
	Veraschung 500° C ohne Zusatz	Veraschung 600° C ohne Zusatz	Veraschung 600° C mit NaOH-Behandlung	
Rauhfutter 1 (Kräuter)	24,5	24,2	25,0	± 1,6
Rauhfutter 1 (Gräser)	9,8	10,2	10,0	± 2,0
Rauhfutter 2 (Kräuter)	15,6	15,1	15,6	± 1,9
Rauhfutter 2 (Gräser)	6,1	5,6	6,0	± 5,0
Rauhfutter 3 (Mischprobe)	16,9	17,0	16,8	± 0,6
Luzernemehl	—	29,5	29,9	± 0,7
Raps	—	9,3	9,3	± 0,0
Lein	—	13,2	12,9	± 1,1
Zuckerrüben	—	12,5	12,9	± 1,6
Zuckerrüben 2	—	13,0	13,2	± 0,8

* p. p. m. = Teile je Million.

Zunächst zeigen die Ergebnisse in Tab. 7 ganz allgemein, daß die unterschiedlich behandelten Proben keine Abweichungen im Borgehalt ergeben, die darauf hinweisen, daß sich die in den Pflanzen ursprünglich enthaltene Borsäure beim trockenen Veraschen verflüchtigt. Die Abweichungen der Werte bei der Bestimmung des gleichen Materials bleiben mit Ausnahme einer Probe innerhalb des Versuchsfehlers von $\pm 2\%$ des errechneten Mittelwertes. Selbst bei basenarmen, besonders kalkarmen Pflanzen wie den Gräsern, sowie öl- und zuckerhaltigen Pflanzenprodukten findet man eine gute Übereinstimmung der unterschiedlich vorbereiteten Proben. Eine Behandlung mit Alkalien vor der Veraschung ist daher nicht erforderlich, ganz abgesehen davon, daß jede zugesetzte Lauge die Veraschung erheblich verlangsamt und zu einem außerordentlich kohlenstoffreichen Rückstand führt.

Neben der trockenen Veraschung wird von manchen Autoren die nasse Veraschung bzw. Mineralisierung vorgezogen, um Borverluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. In dieser Hinsicht haben wir mehrere Untersuchungen vorgenommen, die gerade das Gegenteil zeigten, indem bei nicht sachgemäßen Arbeiten hier die größten Borverluste eintreten

können, und zwar besonders dann, wenn mit Wasser oder niedersiedenden Säuren gearbeitet und über den Siedepunkt der betreffenden Säure erhitzt wird.

Tabelle 8. *Flüchtigkeit der Borsäure mit verschiedenen Säuren a) beim Abdampfen im Thermostaten bei 130° C, b) beim Abdampfen auf dem Sandbad bei 160° C und anschließendem Erhitzen auf 240° C.*

Behandlung	Vor- gegebene Bormenge	Lösungsmittel	Wieder- gefundene Bormenge
	μg		μg
a)	100	20 ml bidest. Wasser	8; 4
a)	100	20 ml 5 n Schwefelsäure	101; 102
a)	100	20 ml 5 n Phosphorsäure	101; 104
b)	100	20 ml 5 n Essigsäure	20; 16
b)	100	20 ml 5 n Salpetersäure	32; 20
b)	100	20 ml 5 n Salzsäure	4; 4
b)	100	20 ml 5 n Schwefelsäure	80; 76
b)	100	20 ml 5 n Schwefelsäure + 10 ml 25%ige Salzsäure	85; 82
b)	100	20 ml 5 n Schwefelsäure + 20 ml 25%ige Salzsäure	77; 77
b)	100	20 ml 5 n Phosphorsäure	98; 100
b)	100	20 ml 5 n Phosphorsäure + 10 ml 25%ige Salzsäure	100; 98
b)	100	20 ml 5 n Phosphorsäure + 20 ml 25%ige Salzsäure	98; 99

Mit den niedersiedenden Säuren wie Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure ist die Borsäure bei den angegebenen Bedingungen flüchtig und daher nicht mehr quantitativ zu erfassen. Die höhersiedende Schwefelsäure hält das Bor dann zurück, wenn unter milden Bedingungen, wie sie mit dem Thermostaten (130° C) gegeben sind, gearbeitet wird. Erhöht man die Temperatur bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure, treten auch hier Borverluste ein. Ohne Verlust lassen sich phosphorsaure Lösungen eindicken. Selbst bei Zugabe der niedersiedenden Salzsäure und langsamem Erhitzen auf Temperaturen um 240° C bleibt die Borsäure, wie die vorstehende Tab. 8 zeigt, quantitativ zurück. Wir haben somit eine Möglichkeit, auch saure Lösungen einzudampfen, was insofern ein Vorteil darstellt, daß jede Glassorte, insbesondere Jenaer Glas, welches einige Prozente Borsäure enthält und diese in alkalischer Lösung abgeben würde, verwendet werden kann. Quarzgeräte werden damit entbehrlich. Alkalische Lösungen dagegen müssen immer in Platinschalen eingedampft werden.

Aus den Modellversuchen ergibt sich, daß bei der nassen Veraschung, wenn mit Schwefelsäure und niedersiedenden Säuren gearbeitet wird, oder gar bis zum Abrauchen der Schwefelsäure erhitzt wird, mit beträchtlichen Borverlusten zu rechnen ist, weshalb wir der trockenen Veraschung den Vorzug geben. Ein weiterer Grund, die trockene Veraschung vorzuziehen, liegt in der Möglichkeit, größere Einwaagen des Untersuchungs-

materials zu verwenden und damit eine größere Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erzielen.

Eine Methode zeigt sich dann geeignet, wenn Störungen durch andere Ionen ausgeschlossen sind und die zugesetzte Menge des zu bestimmenden Elements neben der vorhandenen Menge wiedergefunden wird.

Um die Eignung der Methode zu prüfen, haben wir zu verschiedenen Heuaschen Borlösungen bestimmten Gehaltes gegeben. Wie Tab. 9 zeigt, werden diese Mengen weit innerhalb der Fehlergrenze von 2% wiedergefunden.

Tabelle 9. Borzusätze zu verschiedenen Pflanzenaschen.

Material	Lösung 1: ursprünglicher Borgehalt μg	Lösung 2: Lösung 1 + 2,5 μg Bor	Differenz Lösung 2 — Lösung 1 μg Bor
Lein	1,55	4,05	2,50
Zuckerrüben.	2,40	4,92	2,52
Rauhfutter .	0,96	3,50	2,54
Luzerne. . .	4,21	6,65	2,44

Bei der Borbestimmung in Pflanzen konnten wir bei Hunderten von Analysen keine Störungen durch Fremd-Ionen feststellen, wenn wir nach der angeführten Methode arbeiteten. Bei der Untersuchung anderer Substanzen nach dieser Vorschrift muß gegebenenfalls die Vorbereitung der Analysenprobe variiert werden. Dies wird besonders dann der Fall sein, wenn wir das Bor im Boden oder in Düngemitteln untersuchen wollen. Eine geeignete Vorschrift für diese Stoffe wird demnächst angegeben. Selbst Lösungen mit einer Eigenfärbung können gemessen werden, wenn man eine entsprechende Probe ohne Reagens ansetzt und die gemessene Extinktion in Abzug bringt.

Ausführung der Analyse.

Der Borgehalt der Pflanzen schwankt beträchtlich und ist neben dem Borgehalt des Bodens abhängig von der Pflanzenart, wobei allgemein der Borgehalt nach den Vegetationspunkten hin zunimmt. Wenig Bor enthalten beispielsweise alle Gramineen. Im allgemeinen beträgt ihr Gehalt zwischen 3 und 15 p. p. m. in der Trockensubstanz. Ihnen folgen die Kräuter, von denen wohl Luzerne mit 40—60 p. p. m. den höchsten Borgehalt aufweist. Durch starke Düngung mit borhaltigen Mineralien kann der Gehalt bis zum Fünffachen und mehr ansteigen².

Zur Bestimmung des Bors in Pflanzen reicht daher 0,1 g trockenes Pflanzenmaterial je Analyse aus. Um eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten, verfährt man dabei so, daß man eine größere Menge zur Veraschung einwägt und nachher

die Asche in einem solchen Volumen aufnimmt, daß 0,1 g Pflanzensubstanz in 2,5 ml enthalten sind.

Verwendete Chemikalien:

- a) *n* Schwefelsäure.
- b) Hydrazinsulfat, p. a.
- c) Konzentrierte Schwefelsäure (1,84), Aufbewahrung in einer automatischen Bürette (50 ml, 0,1 Einteilung). Zur Vermeidung der Wasseranziehung werden die Lufteintritts- und austrittsöffnungen mit Natronkalkröhrchen versehen.
- d) Reagenslösung. 1,000 g 1,1'-Dianthrimid wird in 2 Liter konzentrierter Schwefelsäure gelöst und ebenfalls in einer automatischen Bürette unter den bei c) angegebenen Bedingungen aufbewahrt.

Standardlösung. 0,5715 g H_3BO_3 werden in 1000 ml Schwefelsäure (1,84) gelöst. 1 ml enthält 100 μ g B. *Gebrauchslösung.* 50 ml Standardlösung werden mit konzentrierter Schwefelsäure zu 1 Liter ergänzt und in einer automatischen Bürette (10 ml/0,02 Einteilung) unter den obigen Bedingungen aufbewahrt. Die Gebrauchslösung enthält 5 μ g B/ml.

Arbeitsvorschrift. Das mit destilliertem Wasser gewaschene frische Pflanzenmaterial wird bei 110° C im Thermostaten getrocknet und anschließend im Starmix pulverisiert. Davon werden 2 g in eine Quarzschale (50 ml Inhalt) eingewogen und ohne Zusatz von Alkalien bei 600° C langsam verascht. Es ist zweckmäßig, das zu veraschende Material in den kalten Ofen zu stellen und erst dann anzuhetzen. Zur Asche, die möglichst frei von Kohleteilchen sein soll, gibt man eine Messerspitze Hydrazinsulfat und spült sie mit *n* Schwefelsäure in ein 50 ml-Meßkölbchen, ohne gleich bis zur Marke aufzufüllen. Zur Reduktion oxydierender Verbindungen und Lösung der Metalloxyde erhitzt man auf dem Wasserbad kurze Zeit. Die heiße Lösung wird dabei öfter umgeschwenkt. Sobald sich die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, füllt man mit der gleichen *n* Schwefelsäure bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtriert anschließend durch ein borfreies Filter. Eine Filtration kann dadurch vermieden werden, daß man die Kölbchen über Nacht stehen läßt und dann die klare überstehende Lösung abpipettiert. 2,5 ml des klaren Filtrats bzw. der klaren überstehenden Lösung werden in einer 100 ml Jenaer Steilbrustflasche (Bestell-Nr. 4170) der Reihe nach mit 12,5 ml Schwefelsäure und 5 ml Dianthrimidlösung versetzt, wobei man peinlich darauf achtet, daß keine Schwefelsäure an den Schliff gebracht wird. Das Zugabe der Schwefelsäure hat rasch und unter leichtem Umschwenken zu erfolgen, um einerseits eine Verdampfung des Wassers bei Zugabe von Schwefelsäure zu vermeiden und andererseits der Schwefelsäure keine Gelegenheit zu geben, Wasser aus der umgebenden Luft anzuziehen. Nach der Reagenszugabe verschließt man mit dem Glasstöpsel, mischt die Lösung nochmals unter kreisendem Umschwenken (nicht schütteln) und entwickelt die Bor-Dianthrimidverbindung durch 5stündiges Erhitzen auf 70° C im Trockenschrank. Die entwickelte Borfarbe wird im ELKO II unter Vorschaltung des Filters J 61,5 mit der 2 cm Durchflußküvette gemessen.

In gleicher Weise stellt man sich zwei Blindlösungen mit 2,5 ml der *n* H_2SO_4 -Lösung her, des weiteren zwei Lösungen, die 5 μ g Bor enthalten. Letztere werden so hergestellt, daß man wie bei der Blindlösung 2,5 ml der gleichen *n* Schwefelsäure einpipettiert, 1 ml Gebrauchslösung (5 μ g Bor) zugebt und statt 12,5 ml nur 11,5 ml Schwefelsäure zulaufen läßt. Zuletzt werden wie üblich 5 ml Reagens zugesetzt und mit den zu messenden anderen Proben zusammen in den Trockenschrank gestellt. Die Bereitung der Vergleichsproben erklärt, warum wir das Reagens und die Schwefelsäure nicht auf einmal zugeben, sondern getrennt halten. Man hat dadurch die Möglichkeit, ohne das Wasser-Schwefelsäureverhältnis zu ändern, die jeweils gewünschte Bormenge beizugeben zu können.

Abschließend läßt sich an Hand der bisher von uns durchgeführten Untersuchungen sagen, daß der Fehler der Methode selbst im Reibetrieb normal 4% beträgt, jedoch bei vorsichtigem und peinlich genauem Arbeiten ohne weiteres unter 2% gehalten werden kann, so daß die Methode der klassischen Titrationsmethode in keiner Weise nachsteht.

Zusammenfassung.

Auf Grund eingehender Untersuchungen läßt sich bei der Bestimmung des Bors in Pflanzen nach der Dianthrimidmethode sowohl das Arbeiten in reiner konzentrierter Schwefelsäure wie auch die Abtrennung der Borsäure durch Destillation umgehen, wenn man nach dem aufgezeigten Analysengang arbeitet. 1,1'-Dianthrimid bildet schon mit kleinen Mengen Borsäure in konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Verbindung, deren Farbtiefe proportional der angewandten Borsäure ist. Mit steigendem Wassergehalt erhöht sich unter sonst gleichen Bedingungen die Empfindlichkeit der Reaktion. Sie erreicht ihr Maximum bei einem Verhältnis 2,5 ml Wasser : 17,5 ml Schwefelsäure. Die Arbeitserleichterung besteht nun darin, daß man eine Probe so aufarbeitet, daß die zu bestimmende Bormenge in 2,5 ml wäßriger Lösung enthalten ist und diese zu 17,5 ml Schwefelsäure, die außerdem das Reagens enthält, zugibt und die blaue Farbe durch Erhitzen im Trockenschrank bei 70° C über 5 Std entwickelt. Bei genauem Arbeiten läßt sich der Fehler der Methode unter 2% halten.

Literatur.

¹ ECKERT, A., u. K. STEINER: Mh. Chem. (Wien) **35**, 1129 (1940). — ² ELLIS, G. H., E. G. ZOOK and O. BAUDISCH: Analyt. Chemistry **21**, 1345 (1949); vgl. diese Z. **131**, 370 (1950). — OTTING, W.: Angew. Chem. **64**, 670 (1952); vgl. diese Z. **140**, 223 (1953). — ⁴ ROTH, H., u. W. BECK: Diese Z. **141**, 404 (1954). — ⁵ ROTH, H., u. W. BECK: Diese Z. **141**, 414 (1954). — ⁶ SCHULTZE-GROBLEBEN, W.: Landwirtschaft. Forsch. **6**, 106 (1954).

Dr. H. BARON, Landwirtschaftliche Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg,
Post Grötzingen bei Karlsruhe.

Aus dem Laboratorium des Werkes Moschwig der Deutschen Sprengchemie GmbH.

Die quantitative Bestimmung von Äthylendiamin.

Von

F. v. GIZYCKI.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 31. Mai 1954.)

Zur Bestimmung der primären Amine eignet sich unter ihren Reaktionen besonders die Umsetzung mit salpetriger Säure. Nach der Reaktionsgleichung



wird auf eine Aminogruppe ein Molekül Stickstoff abgespalten, der aufgefangen und gemessen werden kann. Da sich die Reaktion in Gegenwart von Säure und bei erhöhter Temperatur abspielt, wird gleichzeitig ein Teil der im Überschuß vorhandenen salpetrigen Säure zersetzt und liefert wechselnde Mengen von Stickstoffoxyd und Sauerstoff, die bei der Messung des entwickelten Gasvolumens stören würden und daher beseitigt werden müssen. Zur Absorption des Stickstoffoxyds eignet sich Eisen(II)-sulfatlösung, während der daneben nur in relativ geringer Menge entwickelte Sauerstoff in Pyrogallollösung absorbiert werden kann.

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung primärer Amine bzw. der primären Aminogruppe auf Grund dieser Reaktion ist von H. MEYER (Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen [S. 521 ff.], Berlin 1931), beschrieben worden. Indessen ist seine Handhabung nicht ganz einfach und daher für betriebliche Zwecke wenig geeignet. Im folgenden wird eine Modifizierung beschrieben, die den Verhältnissen des Betriebslaboratoriums angepaßt ist und die Durchführung von Analysenreihen erlaubt, bei denen der Gehalt einer größeren Zahl von Proben an Äthylendiamin (oder anderen primären aliphatischen Aminen oder deren Salzen) bestimmt werden soll. Der Aufbau der hierfür entwickelten Apparatur ist aus der Zeichnung ersichtlich.

Die Teile des Apparates (Abb. 1) sind: Ein LEUCHS-Kolben von 250 ml, der einen eingeschliffenen Aufsatz mit Tropftrichter und Ableitungsrohr mit Rückschlagventil (*R*) trägt; ein mit destilliertem Wasser zu beschickender Stutzen (*S*); eine Waschflasche von ungefähr 250 ml Inhalt (*A*₁), die mit einem Absorptionsgefäß (*A*₂) verbunden ist, welches in einem größeren Stutzen (*St*) untergebracht wird, und über dessen Mündung die Gasbürette (*B*) gesetzt wird.

Die beiden Absorptionsgefäße *A*₁ und *A*₂ sowie der Stutzen *St* werden mit kalt gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung gefüllt, wobei darauf zu achten ist, daß in *A*₁ keine Luftblasen zurückbleiben.

Auf dem T-Stück ist ein möglichst langhalsiger Trichter anzubringen. Die Schlauchverbindungen *b*, *c* und *d* werden mit Quetschhähnen oder besser noch mit Aderklemmen (Péanen) versehen.

Zur Ausführung der Bestimmung wird das Untersuchungsmaterial in einem Meßkolben in warmem Wasser gelöst. Dabei wird die Einwaage so bemessen, daß die entstehende Lösung in ihrem Gehalt an primären Aminogruppen ungefähr 0,05 normal ist. Dadurch wird erreicht, daß der entbundene Stickstoff bequem in der 50 ml-Bürette aufgefangen und sein Volumen abgelesen werden kann. Bei der

Bestimmung von Äthylendiamin würde die Einwaage demnach so zu bemessen sein, daß die Lösung ungefähr 1,5 g Äthylendiamin im Liter enthält. Von der filtrierten Lösung werden 25 ml in den Kolben *K* pipettiert. Liegen im Untersuchungsmaterial noch andere Verbindungen vor, die mit HNO_2 Stickstoff entwickeln (z. B. Ammoniumsalze), so müssen diese jetzt durch 10 min langes Kochen nach Zusatz von einigen ml 25%iger Natronlauge zerstört werden. Hierauf säuert man die Lösung nach Zugabe eines Tropfens Phenolphthaleinlösung mit eisenfreier Salzsäure schwach an, verbindet mit dem Aufsatz, schließt die Verbindung bei *c*, öffnet sie bei *b* und erhitzt den Inhalt des Kolbens so lange zum Sieden, bis bei *f* keine Luftblasen

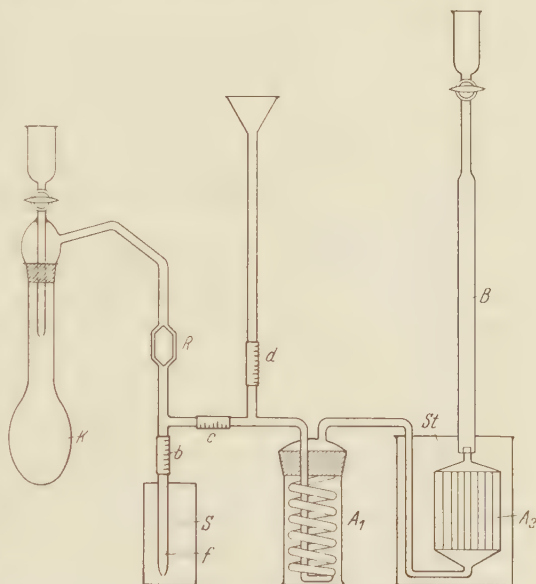


Abb. 1.

mehr entweichen. Um zu verhüten, daß etwa durch Eindringen von Luft in die Apparatur Fehlresultate entstehen, wird nun die Flamme entfernt und nach wenigen Minuten das Sieden wiederholt. Wenn jetzt bei *f* keine Luftblasen mehr zu beobachten sind und der Apparat sich somit als dicht erwiesen hat, wird die Flamme wieder entfernt und nach dem Anschlagen des Rückschlagventils die Schlauchverbindung bei *b* geschlossen und bei *c* geöffnet. Durch den Aufsatz saugt man jetzt 20 ml *n* Natriumnitritlösung in den Kolben und spült mit wenig Wasser nach. Als dann erwärmt man den Kolbeninhalt zunächst 5 min lang schwach und bringt ihn dann zum Sieden. Dabei gelangt der entbundene Stickstoff in die Bürette *B*, während das gleichzeitig entwickelte Stickstoffoxyd in *A*₁ und *A*₂ absorbiert wird. Um noch in den Absorptionsgefäßen und Rohrleitungen etwa hängen gebliebene Gasblasen in die Bürette zu drücken, gießt man durch *T* Eisen(II)-sulfatlösung nach. Die Bürette wird nun in der üblichen Weise in einen Zylinder mit fließendem Wasser gehängt und zur Beseitigung des noch in ihr vorhandenen Sauerstoffs mit einigen ml Pyrogallollösung durchgespült, bis das Volumen des in der Bürette enthaltenen Gases konstant ist. Dieses schließlich abgelesene Volumen des abgespaltenen Stickstoffs ist auf Normalbedingungen zu reduzieren. Zur Korrektur empfiehlt es sich, vor der

Bestimmung und bei Ausführung mehrerer Bestimmungen auch hinterher einen Blindwert zu ermitteln.

Berechnung. 1 Mol Äthylendiamin $\rightarrow$ 2 Mol N_2 ; 1 ml N_2 1.345 mg Äthylendiamin;

$$\frac{\text{ml } N_2 \cdot 1,345 \cdot 4}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Äthylendiamin.}$$

Herstellung der Pyrogallollösung. Man löst 12 g Pyrogallol in 50 ml destilliertem Wasser und gibt in eine Lösung von 180 g Kaliumhydroxyd in 300 ml destilliertem Wasser.

Frau LISELOTTE GÜMMER danke ich für ihre wertvolle Mitarbeit.

Dr. F. v. GIZYCKI, Krefeld, Florastraße 87.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt/M.
 (Leiter: Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR).

Bemerkungen zur Cholinbestimmung nach ROMAN.

Von

L. ACKER und H. BÜCKING.

(Eingegangen am 28. Juli 1954.)

Der Bestimmung des Cholins nach W. ROMAN⁶ (Ausfällen des Cholins mit Jodjodkaliumlösung und Titration des im Niederschlag komplex gebundenen Jods) werden vielfach andere Methoden vorgezogen⁵, da die ROMANSche Methode offensichtlich zu niedrige Werte liefert. Diese niedrigen Werte wurden bisher immer mit der verhältnismäßig hohen Löslichkeit des Cholineneajodids erklärt. Tatsächlich ließen sich, wenn man sich beim Auswaschen des Niederschlags Zurückhaltung auferlegte, besonders aber wenn man mit hochgesättigter Kochsalzlösung das Auswaschen besorgte, in Lösungen bekannten Gehaltes die eingesetzten Cholinmengen mit befriedigender Genauigkeit wiederfinden². Mit der bei solchen Arbeiten erreichten Genauigkeit von rund 3% konnten wir uns bei unseren fermentchemischen Untersuchungen¹ zufrieden geben. Unbefriedigend war jedoch der Umstand, daß gelegentlich ohne erkennbare Ursache die Werte auch mal erheblich niedriger (aber nie höher) ausfielen.

Dadurch wurden wir veranlaßt, die Löslichkeit des Enneajodidniederschlags einmal nachzuprüfen. Nun ist diese mit 2,6 mg Cholineneajodid in 100 ml Wasser von 0° C gar nicht sehr groß. Bei dieser Löslichkeit sollte man bei raschem Arbeiten und ohne Aufwirbeln des dicht gepackten Niederschlags mit besseren Werten rechnen dürfen, als sie bei strenger Einhaltung der ursprünglichen ROMANSchen Vorschrift tatsächlich gefunden werden.

Da die Bestimmungsmethode in manchen Handbüchern³ angeführt ist und somit als erprobt gelten kann, hat bisher wohl niemand — außer G. DUCET und E. KAHANE⁴ — daran gedacht, die Berechnungsgrundlage dieser Bestimmung zu überprüfen. Da nun beobachtet wurde, daß von verschiedenen Bearbeitern bei strenger Einhaltung der ROMANSchen Vorschrift (also ohne Verringerung des Waschwassers oder Verwendung ziemlich gesättigter Kochsalzlösungen) zwar viel zu niedrige, aber doch untereinander übereinstimmende Werte erhalten wurden, haben wir den von ROMAN angegebenen Faktor einmal nachgerechnet. Dazu angeregt wurden wir weiterhin durch die Feststellung von G. DUCET und E. KAHANE⁴, daß die Berechnungsgrundlage, von der ROMAN ausging, falsch sei. Tatsächlich hatte ROMAN der Berechnung 9 Atome Jod zugrundegelegt, während nur 8 Atome titrierbar sind, da das 9. Jodteilchen als Ion vorliegt. Dann ergibt sich für die Umrechnung der verbrauchten ml 0,01 n Natriumthiosulfatlösung auf Cholin ein Faktor von 0,1515 an Stelle von 0,1335.

Diese wichtige Feststellung war bisher entgangen, da das Original der Veröffentlichung von G. DUCET und E. KAHANE⁴ schwer zugänglich war und von uns erst jetzt eingesehen werden konnte. Das Referat aber, dem wir den Hinweis auf die Beseitigung störender Stoffe bei der Cholinbestimmung² im biologischem Material verdanken, enthielt diese Korrektur des ROMANSchen Faktors leider nicht.

Damit findet nun die Beobachtung, daß man nach Einhaltung der ursprünglichen ROMANSchen Vorschrift um etwa 10% zu niedrige Werte erhält, eine einfache Erklärung. Mit dem neuen Faktor werden auch nach der ursprünglichen ROMANSchen Vorschrift befriedigende Werte gefunden, Die an einer größeren Anzahl von Analysen aus Stammlösungen gewonnenen Werte schwanken im Mittel nur innerhalb 1,4%. Damit dürfte die ROMANSche Methode nicht nur hinsichtlich der Einfachheit der Durchführung und der Erfäßbarkeit, sondern auch hinsichtlich der Genauigkeit allen anderen Methoden überlegen sein.

Literatur.

- ¹ ACKER, L., W. DIEMAIR u. R. JÄGER: Biochem. Z. **322**, 471 (1952). — ACKER, L., u. G. ERNST: Biochem. Z. **325**, 253 (1954). — ACKER, L., W. DIEMAIR u. R. JÄGER: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 376 (1953). — ² ACKER, L., u. G. ERNST: Diese Z. **142**, 5 (1954). — ³ Zum Beispiel BAMANN, E., u. K. MYRBÄCK: Die Methoden der Fermentforschung, S. 1690. Leipzig 1941. — ⁴ DUCET, G., et E. KAHANE: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **28**, 799 (1946). — ⁵ Siehe z. B. HADORN, H., u. R. JUNGKUNZ: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **44**, 334 (1953). — ⁶ ROMAN, W.: Biochem. Z. **219**, 218 (1930); vgl. diese Z. **92**, 57 (1933); **94**, 455 (1933).

Privatdozent Dr. L. ACKER, Frankfurt/M., Paul-Ehrlich-Str. 40.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Inhaltsbestandteile der Milch.

II. Mitteilung*.

Von

W. DIEMAIR, H. JANECKE und D. OTT.

(Eingegangen am 2. Juli 1954.)

In einer vorausgegangenen Mitteilung wurde über papierelektrophoretische Untersuchungen berichtet, wonach die Proteinstoffe der Milch unter den praktischen Bedingungen keinerlei Veränderungen erleiden. Im Rahmen dieser umfassenden Versuche wurde auch die Einflußnahme der UV-Strahlen auf die Vitamine A, D, B₂ und C studiert und experimentell verfolgt, inwieweit der Gehalt an Ammoniak, Amino-N und flüchtigen Schwefelverbindungen (als Gradmesser für eine etwaige Eiweißveränderung) beeinflußt wird. Es war naheliegend, daneben auch die Beeinflussung des Säuregrades und der Reduktaseprobe zu beobachten. Über diese Ergebnisse soll nachfolgend berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Die quantitative Bestimmung des *Vitamins A* erfolgte nach der Methode von H. MOOR⁹, die gegenüber den anderen chemischen Verfahren den Vorzug verdient, daß sie bei jedem Analysenmaterial verwendbar ist und daß sie die Schwierigkeit der Emulsionsbildung umgeht, die beim Verseifen der Fette und der nachfolgenden Extraktion des Unverseifbaren und Vitamin A aus den wäßrigen Seifenlösungen auftritt. Da in der Milch das Vitamin A erheblich an Fett- und Eiweißstoffe adsorbiert ist, führt eine einfache Extraktion mit Fettlösungsmitteln nicht zum Ziel. Es wurde daher nach B. RÖSE u. E. GOTTLIEB¹¹ gearbeitet, wobei darauf zu achten ist, daß die Reagenzien peroxydfrei sind.

Von der Extraktionslösung wird ein Teil eingedampft, unter Zusatz von Hydrochinon als Stabilisator verseift und die Seifenlösung an aktiviertes Aluminiumoxyd adsorbiert. Bei der nachfolgenden Extraktion des sogenannten Seifen-Aluminium-Adsorbates mit Äther bleiben die Seifen, Emulgatoren und Rückstände am Aluminiumoxyd zurück. Um nun störende Stoffe, die außer dem Vitamin A noch in dem Äther enthalten sind, zu entfernen, wird das Analysenmaterial unter Verwendung von besonders aktiviertem Aluminiumoxyd chromatographiert. Das farblose Eluat wird eingedampft, in Chloroform aufgenommen, mit Antimontrichlorid versetzt und die Extinktion im Lumetron-Instrument mit dem Filter 61 gemessen.

* I. Mitteilung siehe diese Z. 143, 244 (1954).

Gerade die Messung der Blaufärbung bereitet bei dem CARR-PRICESchen Verfahren eine gewisse Schwierigkeit, da die Farbintensität sehr rasch abnimmt, und daher die Ablesung innerhalb von 10 sec nach Zugabe des Antimon(III)-chlorid-reagenses erfolgen muß, eine Bedingung, die bei Verwendung des PULFRICH-Photometers kaum eingehalten werden kann.

Die Ausmessung erfolgte photoelektrisch im Lumetrongerät*. Die ermittelten Werte, die als IE in 1000 ml angegeben sind, bringt die Tab. 1.

Tabelle 1. *Vitamin A-Gehalt in bestrahlter Milch.*
(STEINHEIL-Gerät.)

Rohmilch	Zahl der Bestrahlungen	
	1	3
	IE i. Liter	
705	645	669
945	858	858
915	864	822
864	915	864
774	774	750
993	1020	1020
870	837	825
927	936	915
864	843	831
963	963	945
Durchschnittswerte		
882	867	849

Der in der Literatur angegebene Gehalt an Vitamin A in Milch schwankt zwischen 600 und 6000 IE, wobei die Jahreszeit, in der die Bestimmung durchgeführt wurde, der Grund für die unterschiedlichen Werte sein dürfte. Da die Vitamin A-Bestimmungen dieser Arbeit im Monat Februar ausgeführt wurden, liegt der Durchschnittsgehalt der Rohmilch im unteren Drittel der angegebenen Werte. Wie aus der tabellarischen Zusammenstellung (Tab. 1) zu erschen ist, tritt bei der Bestrahlung keine wesentliche Veränderung des Vitamin A-Gehaltes ein. Bei der üblichen einmaligen Bestrahlung ist eine Abnahme von 2%, bei der dreimaligen eine von knapp 4% festzustellen, die, was die Wertminderung der Milch anbelangt, kaum ins Gewicht fällt. Dieser Verlust entspricht genau den Werten, die von A. E. GILLAM u. Mitarb.⁶ für Sterilmilch angegeben wurden, und liegt weit unter denjenigen von K. H. WAGNER¹³, der bei seinen Untersuchungen eine Abnahme von über 20% bei Sterilmilch gefunden hat. S. K. KON⁸ bezeichnet schon diese Werte als viel

* Das Gerät wurde uns freundlicherweise von der Firma Hoffmann-La Roche A. G., Basel, überlassen, wofür auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

zu hoch. Berücksichtigt man eine Vitamin A-Abnahme durch Pasteurisieren und haushaltsmäßiges Kochen, die von W. BECKER¹ mit 4—10% angegeben wird und also im Durchschnitt um das 3—4fache höher liegt als bei der Bestrahlung, so kann daraus geschlossen werden, daß die Bestrahlung keinen schädlichen Einfluß auf den Vitamin A-Gehalt der Milch ausübt.

Das Vitamin D₃ wurde nach W. DIEMAIR u. G. MANDERSCHIED² bestimmt, nachdem O. HÖVELS⁷ die Methode mit dem Verfahren von B. P. MÜLLER¹⁰ verglichen hatte und übereinstimmende und reproduzierbare Werte erhalten konnte. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 u. 3 (S. 357) festgehalten.

Es läßt sich sowohl bei der Bestrahlung mit Hilfe der Apparatur der Firma Steinheil (Tab. 2) als auch bei der mit der schwedischen Apparatur (Tab. 3) eine deutliche Zunahme feststellen. Sie beträgt mit der ersteren bei der ersten Bestrahlung $8,7 \mu\text{g} = 348 \text{ IE}$ und bei der zweiten Bestrahlung $10,2 \mu\text{g} = 408 \text{ IE}$ gegenüber der einmal bestrahlten Milch, und erst nach der dritten Bestrahlung erfolgt eine Abnahme um $4,1 \mu\text{g} = 164 \text{ IE}$. Mit der schwedischen Apparatur wird eine Zunahme von $7,1 \mu\text{g} = 284 \text{ IE}$, bzw. eine von $8,6 \mu\text{g} = 344 \text{ IE}$ und eine Abnahme um $4,3 \mu\text{g} = 172 \text{ IE}$ verfolgt. Bei der in der Praxis üblichen einmaligen Bestrahlung ist noch nicht das Maximum des Vitamin D₃-Wertes erreicht, es können also nicht Toxisterine und Suprasterine auftreten, wie sie K. H. WAGNER aufgefunden haben will. Mit diesen Ergebnissen konnten die früheren von W. DIEMAIR u. G. MANDERSCHIED³ bestätigt werden, womit der Beweis erbracht sein dürfte, daß die UV-Bestrahlung der Milch durchaus wirksam und dem Zugabeverfahren gleichwertig ist.

Das Vitamin B₂ (Lactoflavin) wurde stufenphotometrisch nach M. SCHULZ u. W. WERNER¹² bestimmt. Das Verfahren hat gegenüber der von J. EFFERN⁵ angegebenen Methode den Vorteil, daß die zu untersuchende Milch nicht verdünnt werden muß, sondern mit dem gesamten Lactoflavingehalt zur Messung kommt, wodurch sich die Konzentration des Lactoflavins um das Dreifache gegenüber dem Arbeitsverfahren von J. EFFERN erhöht.

Arbeitsgang. 96 ml Milch werden in einem 100 ml fassenden Meßkolben nach CARREZ mit 2 ml einer 15%igen Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung und 2 ml einer 30%igen Zinksulfatlösung versetzt und filtriert. Die Messung erfolgt in 2 bzw. 3 cm-Küvetten. Da neben der gelben Farbe des Lactoflavins in dem Milchserum noch die Farbe der überschüssigen Cyanoferrat(II)-Lösung und der anderen nicht zu reduzierenden Farbstoffe enthalten ist, muß als Blindlösung eine lactoflavinfreie Lösung sonst gleicher Zusammensetzung verwendet werden. Diese wird hergestellt, indem unmittelbar vor der Messung in einer der Küvetten das Serum mit einigen Körnchen Natriumdithionit versetzt wird. Hierdurch wird das Lactoflavin zu dem farblosen Leukolactoflavin reduziert. Zu beachten ist hierbei nur, daß beim Zusatz des Dithionits keine die Messung störende Trübung auftritt. Deshalb stellt man die Milch vor der Klärung mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 6,5—6,8 ein. Der

Extinktionskoeffizient wird mit dem Faktor 3,57 multipliziert und ergibt so die Menge Lactoflavin, die in 100 ml der gemessenen Lösung enthalten ist. Dieser Wert muß dann noch um 4% erhöht werden, da durch die CARREZsche Klärung die Milch um diesen Betrag verdünnt wurde.

Tabelle 2. *Vitamin D₃ (relative Einheiten)* in bestrahlter Milch.*
(Steinheil-Gerät.)

Rohmilch	Zahl der Bestrahlungen		
	1	2	3
	µg i. Liter		
13,80	22,34	32,59	27,53
9,78	18,91	31,03	26,07
11,98	21,42	35,59	28,10
6,73	13,57	21,01	18,77
8,12	15,49	28,27	21,78
12,27	19,88	30,70	26,34
7,30	19,56	26,27	24,96
11,34	20,17	28,78	26,11
12,33	21,00	30,09	25,52
8,43	16,86	27,49	25,20
Durchschnittswerte			
10,20	18,92	29,18	25,03

Tabelle 3. *Vitamin D₃ (relative Einheiten)* in bestrahlter Milch.*
(Schwedische Apparatur.)

Rohmilch	Anzahl der Bestrahlungen		
	1	2	3
	µg i. Liter		
13,86	19,20	26,00	20,35
15,72	23,40	34,45	28,80
18,30	28,96	39,32	33,71
10,23	17,81	26,13	23,25
10,61	16,45	25,29	21,78
9,74	14,00	20,37	16,84
13,28	20,06	29,61	24,93
13,47	20,47	28,83	25,55
10,57	18,91	26,28	22,02
15,42	23,74	32,22	27,97
Durchschnittswerte			
13,12	20,28	28,85	24,52

* Da, wie wiederholt mitgeteilt wurde, es sehr schwierig ist, das Vitamin D aus der Milch in reiner Form zu isolieren und zur Reaktion zu bringen und es bisher nicht gelungen ist, die störenden Begleitsubstanzen quantitativ abzutrennen, haben wir uns dem Vorschlag von HÖVELS angeschlossen, die Ergebnisse der colorimetrischen Bestimmung nicht in Vitamin D₃, sondern in relativen Einheiten anzugeben.

Wie aus der Tab. 4 hervorgeht, nimmt der Gehalt an Lactoflavin bei der üblichen einmaligen Bestrahlung um etwa 7%, bei der zweimaligen Bestrahlung um etwa 11% und bei der dreimaligen Bestrahlung um etwa 15% ab. Diese Abnahme ist, gemessen an dem Verlust, den das Lactoflavin durch die Einwirkung des Lichtes erleidet, sehr gering, da gewöhnliche Lichteinwirkung einen Verlust bis zu 50%, diejenige von Sonnenlicht von etwa 60% bedingt.

Tabelle 4. *Lactoflavingehalt in bestrahlter Milch.*
(Steinheil-Gerät.)

Rohmilch	Anzahl der Bestrahlungen		
	1	2	3
	mg i. Liter		
1,178	1,035	0,999	0,928
1,106	0,993	0,943	0,928
0,992	0,945	0,901	0,873
1,005	0,963	0,931	0,898
1,035	0,999	0,926	0,892
0,986	0,939	0,902	0,867
1,036	1,001	0,958	0,919
1,142	1,014	0,972	0,938
0,963	0,928	0,887	0,844
1,076	0,989	0,934	0,902
Durchschnittswert			
1,051	0,980	0,935	0,898

Zur Bestimmung von *Vitamin C* diente das von B. WILLBERG¹⁴ angegebene Verfahren, wobei nach W. DIEMAIR u. W. FRESENIUS⁴ auch mit 2, 6-Dichlorphenolindophenol nach TILLMANS titriert wurde. Vorgegangen wurde in der Weise, daß das Serum mit einer gesättigten Oxalsäurelösung und einer gesättigten Natriumchloridlösung gewonnen wird. Dieses Verfahren erlaubt eine rasche Durchführung und schließt Fehler aus, die durch das bei Reihenuntersuchungen unvermeidbare Stehenlassen während der Titration auftreten können.

Aus den Zahlenwerten der Tab. 5 geht hervor, daß mit der Anzahl der Bestrahlungen eine Verminderung des Vitamin C-Gehaltes einhergeht. Die Verluste bewegen sich beim ersten Durchlauf um 20%, beim zweiten um etwa 30% und beim dritten um etwa 52%. Es erfolgt also bei der in den Molkereien üblichen einmaligen Bestrahlung eine Verminderung des Vitamin C-Gehaltes um etwa 20%. Dieser Wert liegt über dem von W. DIEMAIR u. W. FRESENIUS ermittelten, doch fällt auch dieser festgestellte höhere Verlust an Vitamin C deshalb nicht so sehr ins Gewicht,

weil die Milch ihres sehr schwankenden Vitamin C-Gehaltes wegen nicht als Vitamin C-Quelle angesehen werden kann und nicht zur Deckung des Bedarfs an Vitamin C genügt.

Tabelle 5. *Vitamin C-Gehalt in bestrahlter Milch.*
(Steinheil-Gerät.)

Rohmilch	Anzahl der Bestrahlungen		
	1	2	3
	mg i. Liter		
14,62	10,90	5,81	3,35
12,30	10,45	9,80	7,58
18,06	15,01	12,14	8,56
16,51	13,62	11,52	9,09
17,50	14,64	12,70	9,76
15,82	12,95	10,62	8,15
11,92	9,49	6,31	3,53
15,28	12,50	9,96	5,90
18,34	15,36	12,34	9,76
17,22	14,35	11,78	9,44
Durchschnittswerte:			
15,85	12,92	10,29	7,51

Zusammenfassung.

Aus den experimentellen Befunden geht hervor, daß das *Vitamin A* durch die in der Praxis üblichen UV-Bestrahlung keine Veränderung erleidet, und daß das *Vitamin B₂* eine Verminderung um etwa 7% erfährt. Das *Vitamin C* nimmt in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen um etwa 20% ab. Die Bildung von *Vitamin D₃* setzt in einer Größenordnung von durchschnittlich 8 µg/l = 320 IE ein. Dabei ist bemerkenswert, daß nach der üblichen Bestrahlungszeit noch nicht das Maximum an Vitamin *D₃* erreicht ist; denn nach einer zweimaligen Bestrahlung findet noch eine geringe Bildung von Vitamin *D₃* statt und erst nach dreimaliger Bestrahlung setzt die Abnahme des Vitamin *D₃* ein. Dies bedeutet, daß nach der üblichen Bestrahlungszeit keine Bildung von toxischen Stoffen (Toxisterin, Suprasterin) eintritt.

Literatur.

¹ BECKER, W.: Dtsch. tierärztl. Wschr. **3**, 46 (1952). — ² DIEMAIR, W., u. G. MANDERSCHIED: Diese Z. **129**, 154, 254 (1949). — ³ DIEMAIR, W., u. G. SCHWINDLING-MANDERSCHIED: Milchwissenschaft **8**, 278 (1953). — ⁴ DIEMAIR, W., u. W. FRESSENIUS: Diese Z. **120**, 313 (1940). — ⁵ EFFERN, J.: Süddtsch. Molkerei-Ztg. **68**, 24, 147 (1947). — ⁶ GILLAM, A. E., K. M. HENRY, S. K. KON and P. WHITE: J. Dairy Res. **9**, 17 (1938). — ⁷ HÖVELS, O.: Mschr. Kinderheilkunde **101**, 176 (1953). —

⁸ KON, S. K.: *Milchwissenschaft* 7, 394 (1952). — ⁹ MOOR, H.: *Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* 44, 257 (1953); vgl. diese Z. 141, 216 (1954). — ¹⁰ MÜLLER, B. P.: *Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* 40, 357 (1949). — ¹¹ RÖSE, B., u. E. GOTTLIEB: *Landwirtsch. Versuchsstat.* 40, 1 (1892). — ¹² SCHULZ, M., u. W. WERNER: *Zbl. Bakteriöl. Parasitenkunde, Infektionskrankh. Abt. II.* 105, 26 (1942/43). — ¹³ WAGNER, K. H.: *Milchwissenschaft* 7, 396 (1952). — ¹⁴ WILLBERG, W.: *Z. Unters. Lebensmittel* 76, 128 (1938); vgl. diese Z. 119, 235 (1940).

Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlichstr. 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. F. LÖWE: *Optische Messungen des Chemikers und Mediziners*. Sechste neubearbeitete Auflage. (Bd. 6 der Technischen Fortschrittsberichte, herausgegeben von B. Rassow). XX, 364 Seiten mit 138 Abbildungen und 4 Spektraltafeln. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Preis geb. DM 12.50, brosch. DM 10.50.

In den seit Erscheinen der 5. Auflage¹ vergangenen 5 Jahren sind sehr hochwertige neue Spektralapparate, Flammenphotometer, Spektrophotometer, Filterphotometer, Refraktometer, Zubehörteile usw. auf den Markt gekommen. Um dieser Entwicklung Rechnung zu tragen, mußte das vorliegende Werk beträchtlich erweitert werden, an vielen Stellen wurden der bisherige Text umgearbeitet und die Abbildungen umgezeichnet. Die Literaturhinweise sind bis in die letzte Zeit ergänzt, wichtige Neuerscheinungen sind kritisch besprochen. Man wird das ausgezeichnete Werk von LÖWE nach wie vor gern als zuverlässigen Ratgeber benutzen.

M. RAUEN und W. STAMM: *Gegenstromverteilung*. (Bd. VI der Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis.) VII, 81 Seiten mit 65 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953. Preis DM 12,80.

Nach kurzer Erläuterung der theoretischen Grundlagen werden die verschiedenen Apparaturen und Methoden der Gegenstromverteilung beschrieben und ihre Anwendungsbereiche angegeben. Es folgt ein Abschnitt über die mathematische Behandlung der Gegenstromverteilung und schließlich werden für eine Reihe von eindrucksvollen Beispielen ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben. Sie lassen erkennen, welche großen Erfolge mit dem sehr wirksamen Trennverfahren zu erzielen sind. Ein ausführliches, bis in die letzte Zeit fortgeführtes Literaturverzeichnis ermöglicht näheres Studium von Einzelfragen.

E. LEDERER und M. LEDERER: *Chromatography. A Review of Principles and Applications*. XVI, 460 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-Houston-London-New York 1953. Preis DM 38.—.

Das Werk ist ein Literaturbericht über Fortschritte auf dem gesamten Gebiet der Chromatographie mit Ausschluß von Arbeiten über die Theorie der Verfahren. Ungefähr 1900 in der Literatur bis Mitte des Jahres 1952 veröffentlichte Arbeiten sind im Text ausgewertet. Zahlreiche weitere etwa bis Anfang 1953 erschienene Arbeiten sind mit stichwortartigen Inhaltsangaben im Anhang zusammengestellt. Der Text umfaßt zunächst die Arbeiten allgemeiner Natur über die Adsorptions-, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie. Den Hauptteil des Werkes beanspruchen die Anwendungen zur Bestimmung und Trennung von organischen und

¹ Vgl. diese Z. 130, 416 (1949/50).

anorganischen Substanzen. Alle Stoffe, die bisher chromatographisch untersucht wurden, sind angeführt und die durchgeführten Untersuchungen sind kurz beschrieben. Mit seinen ausführlichen Literatur-, Autoren- und Sachregistern (die über 100 Druckseiten umfassen) ist das Werk ein wertvoller Behelf für jeden, der chromatographische Untersuchungen auszuführen hat.

R. C. BRIMLEY and F. C. BARRETT: *Practical Chromatography. With a Foreword by E. C. Bate-Smith*. 128 Seiten mit 34 Abbildungen. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1953. Preis 15 s.

Die Verfasser, die selbst reiche Erfahrungen auf dem Gebiet der Chromatographie besitzen, behandeln in ihrem kleinen Lehrbuch die praktische Durchführung der Papierchromatographie und sehr ausführlich auch die Durchführung der verschiedenen Arten der Säulenchromatographie (Adsorptions-, Verteilungs-, Ionenaustauschchromatographie). Die Beschreibung der einzelnen Methoden erfolgt an Hand grundlegender Arbeiten aus der Literatur, ebenso werden die Anwendungsmöglichkeiten an gut gewählten Beispielen aus der Literatur erlärtert. Das Büchlein ist sehr lesenswert.

F. H. POLLARD und J. F. W. McOMIE: *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis with Special Reference to Paper Chromatography*. VIII, 192 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1953. Preis £ 1.10.0.

Die Verfasser geben in dem vorliegenden Werk eine leicht verständliche Anleitung zur praktischen Durchführung von anorganischen qualitativen und quantitativen Analysen mit Hilfe der Chromatographie auf Papier oder Cellulose. Nach kurzer anschaulicher Beschreibung der verschiedenen chromatographischen Arbeitsweisen werden die Reagenzien zur Identifizierung der Kationen und Anionen und besonders die Lösungsmittelgemische zur Durchführung der Trennungen ausführlich behandelt. Es folgen vollständige Analysengänge zur Untersuchung unbekannter Gemische von Kationen und Anionen. Im quantitativen Teil finden sich Arbeitsvorschriften für die Einzelbestimmungen von Mo, B, Au, U und solche für die Untersuchung einiger Metallgemische. Schließlich wird auf die Chromatographie mit anderen Adsorbentien als Cellulose hingewiesen und die Elektrochromatographie kurz beschrieben. Jedem Kapitel schließt sich ein Literaturverzeichnis an. Da die Verfasser an der Entwicklung der anorganischen chromatographischen Analyse maßgebend mitbeteiligt sind, hat ihr kleines Lehrbuch besonderen Wert.

J. C. BAILAR jr.: *Inorganic Syntheses, Volume IV*. XII, 218 Seiten. Mc. Graw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London 1953.

Die Sammlung „Inorganic Syntheses“ bringt Arbeitsvorschriften für die Herstellung anorganischer Verbindungen oder auch Elemente. Die Vorschriften werden von verschiedenen Mitarbeitern eingesandt, aber vor der Veröffentlichung in mindestens einem unabhängigen Laboratorium überprüft. Bei jedem Präparat sind die Einsender und die Überprüfer mit Namen und Anschrift angeführt. Da überdies auf eine klare und eindeutige Beschreibung Wert gelegt wird, besteht weitgehende Gewähr für das Gelingen der Synthese. Der vorliegende 4. Band der Sammlung (die Bände 1—3 erschienen 1939, 1946 bzw. 1950) enthält etwa 60 Präparate, die wie immer in der Sammlung, nach dem periodischen System eingeordnet sind [in diesem Fall beginnend mit Lithiumnitrid und endend mit verschiedenen komplexen Kobalt(III)-amminen].

A. KURTENACKER.

Über die neueren Fortschritte in der Konduktometrie, Potentiometrie, Polarographie, Amperometrie, über Polarisations- und Hochfrequenztitration und Coulometrie hat K. CRUSE¹ zusammenfassend berichtet. Eingehend wird auf neue Versuche zur Verwendung der Glaselektrode bei acidimetrischen Titrationen in

¹ Angew. Chem. **65**, 232—240 (1953). Techn. Hochsch., Aachen.

völlig wasserfreiem Methanol und Aceton eingegangen und auf den Einfluß geringster Wasserspuren hingewiesen, da Titrationskurven in Methanol (Piperidin wird mit organischen Säuren titriert) bei 6%, in Aceton bereits bei 1,5% Wassergehalt jenen in rein wäßriger Lösung gleich sind, eine Erscheinung, die mit der Benetzungswärme der Lösungsmittel an Silicagel in engem Zusammenhang steht. Es wird ferner auf neue Versuche zur oscillographischen Polarographie¹, auf die „derivative polarographic titration“ und das Dead-stop-Verfahren als Polarisationsspannungs- bzw. Polarisationsstromtitrationen hingewiesen, es werden Prinzip und Anwendungen amperometrischer Titrationen der letzten 2 Jahre, sowie Prinzip und Anwendung der Hochfrequenztitration erörtert. Der Fortschrittsbericht enthält auch Angaben zur Coulometrie und zur automatischen Titration. K. CRUSE.

„Galvanometrische Analyse“ nennt C. BORDONI² *Polarisationstitrationen an einer unpolarisierbaren großflächigen Quecksilberelektrode*. — Wird z. B. 0,1 n Natriumchloridlösung in n Salpetersäure an Quecksilber als Bodenelektrode und gegen eine Platinspiralelektrode geschaltet, mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert, und wird laufend die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden in der Lösung in üblicher Weise in Kompensationsschaltung verfolgt, so beobachtet man nach anfänglich ziemlich konstanten Werten kurz vor dem Äquivalenzpunkt einen außerordentlich starken Anstieg (100 mV) und dann einen ebenso starken Abfall (120 mV) im Titrationsendpunkt, d. h. im Äquivalenzpunkt tritt unter diesen Bedingungen ein ausgesprochenes Maximum auf. Die umgekehrte Titration liefert ein zwar nicht so ausgeprägtes, aber doch gut erkennbares Maximum im Äquivalenzpunkt. Das Verfahren ist auch zur Titration von Kupfer als Sulfat in schwefelsaurer Lösung und von Zink als Nitrat in salpetersaurer Lösung mit Kaliumhexacyanoferrat(II) verwendet worden, die beide wie die Chloridtitration mit üblicher analytischer Genauigkeit und dem Vorteil größerer Schnelligkeit gelingen. Es ist auch zur Schwefelbestimmung in Stahl und Gußeisen geeignet, wenn 5–10 g mit konz. Salzsäure (100 ml) auf 70° C erwärmt werden, der entwickelte Schwefelwasserstoff in einer alkalischen Suspension von Kupferhydroxyd aufgefangen wird (15 ml 0,1 n Kupfersulfatlösung, 10 ml 0,2 n Natronlauge und 20 ml Wasser), die Suspension dann gekocht wird und das überschüssige Kupferhydroxyd als Sulfat in schwefelsaurer Lösung (10 ml 0,2 n Schwefelsäure je 7,5 ml 0,1 n Kupfersulfatlösung) mit Ferrocyand titriert wird. 0,0065% Schwefel in Stahl, 0,153% in Gußeisen wurden auf diese Weise analysiert. K. CRUSE.

Zur Bestimmung von freier Säure in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Ionen (z. B. Fe-, Cr-, Al-Ionen) empfehlen L. P. PEPKOWITZ, W. W. SABOL und D. DUTINA³ die konduktometrische Titration nach Zusatz eines Komplexbildners (Fluorid), der die Hydrolyse zum größten Teil zurückdrängt. 0,03 Millimole freie H-Ionen können mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 4\%$ bestimmt werden. Da auch noch 0,003 Millimole Säure zu erfassen sind, kommt man mit sehr kleinen Probenmengen (weniger als 100 μ l) aus und kann das Verfahren z. B. auch für stark radioaktive Lösungen benutzen. Man verdünnt die zu untersuchende Lösung mit 20 ml Wasser, fügt so viel 0,5 m NaF-Lösung zu, daß 3 mmol Fluorid auf 1 mmol Kation kommen (ein Überschuß von mehr als 25% schadet) und führt dann die konduktometrische Titration mit 0,5 n NaOH-Lösung, die man in 0,1 ml-Anteilen zusetzt, in üblicher Weise durch. Der von den Verf. verwendete Leitfähigkeitsapparat ist im Original beschrieben. H. ZELLNER.

¹ CRUSE, K., u. W. HEBERLE: Z. Elektrochem. **57**, 579 (1953).

² Ann. Chimica **43**, 160–166 (1953). Cantieri Navali Riuniti, Palermo (Italien).

³ Analyt. Chemistry **24**, 1956–1959 (1952). General Electric Co., Schenectady, N.Y.

Als **Auflösungstitration** bezeichnen E. C. LUMB und P. A. WINSOR¹ ein Verfahren, das sich zur schnellen Analyse binärer Gemische organischer Flüssigkeiten eignet. Die Methode beruht auf der Beobachtung des einen oder des zweiten scharfmarkierten Phasenwechsels (Klarwerden der Flüssigkeit oder beginnende Ausscheidung einer wäßrigen Phase) bei der Mischung einer stärker polaren organischen Flüssigkeit, z. B. von *Alkoholen mit 5 oder mehr C-Atomen* und einer weniger polaren Flüssigkeit, z. B. einem *Kohlenwasserstoff*, zusammen mit einer geeigneten amphiphilen Salzlösung, wie etwa „Teepol“ (oberflächenaktiver Stoff, enthaltend etwa 20% eines sekundären Natriumalkylsulfats und 6% Natriumsulfat). Da die Endpunkte sehr temperaturabhängig sind, muß die Temperatur auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. *Die Analyse eines Gemisches von 2 Alkoholen (Octanol-1 und 2-Äthylhexanol-1)* wird z. B. folgendermaßen ausgeführt: Man mischt 5 ml Teepol mit 5 ml Kohlenwasserstoff (n-Hexan, Cyclohexan oder Erdölfraktion vom Siedebereich 100–150°C), beläßt im Thermostaten (20°C) und titriert dann mit Octanol-1 unter starkem Schütteln, bis die Flüssigkeit gerade klar wird. Beim Stehen im Thermostaten trübt sich die Lösung wieder. Die Titration wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit 2 min klar bleibt. In der gleichen Art titriert man mit 2-Äthylhexanol-1 und dann mit passenden Mischungen der beiden Alkohole. Die Ergebnisse werden in ein Diagramm eingetragen. Schließlich wird die unbekannte Mischung titriert und ihre Zusammensetzung aus dem Diagramm abgelesen. Man kann auch auf den zweiten Phasenwechsel (neuerliche Trübung) titrieren. Die Ergebnisse sind auf 0,01 ml reproduzierbar. Die Verf. haben eine Reihe von Alkohol- und Kohlenwasserstoffgemischen auf diese Art analysiert. A. SCHLEICHER.

Über die **Beständigkeit der Metallchelate in Zusammenhang mit ihrer analytischen Verwertbarkeit** stellte H. FREISER² umfassende Untersuchungen an. Von einer Anzahl von Komplexen der Metalle Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Mg, Cd, La und Ce^{III} mit verschiedenen organischen Reagenzien (Oxinderivaten, o-Aminophenol, o-Aminothiophenol usw.) wurden die Komplexbildungskonstanten bestimmt und daran theoretische Betrachtungen geknüpft. Weiter wird die analytische Verwendbarkeit von 2-(o-Oxyphenyl)-benzoxazol, von 2-(o-Oxyphenyl)-benzothiazol und von 2-(o-Oxyphenyl)-benzimidazol als Chelatbildner mit Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Pb, Mn, Ca, Mg und Hg untersucht. Das erste der 3 genannten Reagenzien gibt im Essigsäure-Acetatpuffer nur mit Cu, Ni und Co Fällungsreaktionen, im Ammoniakpuffer auch mit Ca, Mg, Zn, Cd, Pb und Mn. Der Natriumhydroxyd-Natriumtartratpuffer begrenzt die Fällung auf Cu, Co und Cd. Da die ersteren beiden bei niederen pH-Werten fallen, Cd bei höheren, ließ sich dies von jenen trennen. Die unterschiedliche Beständigkeit der Chelate und der Tartratkomplexe gestattet die Fällung von Cd, obgleich sein Chelat wahrscheinlich weniger stabil ist als dasjenige von Zn und Pb, welche in Lösung bleiben³.

Das an zweiter Stelle genannte Reagens ähnelt in seiner Reaktion mit Metall-Ionen den Oxazolen, ist aber noch selektiver. Es reagiert im Essigsäure-Acetatpuffer nur mit Cu, in der ammoniakalischen Lösung mit Cu, Cd, Pb, Co und Ni und wahrscheinlich nur mit Cd im NaOH-Na-Acetatpuffer. Das zeigt vielleicht an, daß unter geeigneten Umständen eine verringerte Chelatstabilität zu einer größeren Selektivität führt.

¹ Analyst (London) **77**, 1012–1016 (1952). Thornton Res. Centre, Chester (England).

² Analyst (London) **77**, 830–845 (1952). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

³ Vgl. J. L. WALTER und H. FREISER: *Analyt. Chemistry* **24**, 984, 1985 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953); **142**, 300 (1954).

Das dritte der obigen Reagenzien ist in seiner fällenden Wirkung begrenzter als die beiden ersten. Im Essigsäure-Acetatpuffer scheint nur Hg^{II} gefällt zu werden¹. In Gegenwart von Cu, Co, Bi und Al ist die Fällung unvollständig, wenn nicht genügend Reagens mit Bezug auf die übrigen Metalle zugefügt wurde. Die gebildeten Chelate dieser sind löslicher als das Hg^{II} -Chelat. A. SCHLEICHER.

Über die Quecksilberbestimmung mit 2-(*o*-Oxyphenyl)-benzimidazol als Reagens berichten J. L. WALTER und H. FREISER². Man kann 10—100 mg Hg mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 0,3 mg gravimetrisch oder volumetrisch bestimmen. Bei Zugabe einer alkoholischen Reagenslösung zu einer leicht sauren, Quecksilber enthaltenden Lösung entsteht ein in Wasser und den meisten organischen Mitteln (außer Eisessig) unlöslicher bzw. nur wenig löslicher Niederschlag, der nach Trocknen bei 130° C der Formel $\text{Hg}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})_2$ entspricht. Bei der volumetrischen Methode macht man von der Tatsache Gebrauch, daß das Reagens quantitativ bromiert werden kann. Die meisten Fremdmetalle sind ohne Einfluß auf die Hg-Bestimmung, nur Eisen stört. Eine Maskierung des Eisens gelang bisher nicht. — *Arbeitsvorschrift*. Die 10—100 mg Hg (und gegebenenfalls größere Mengen der meisten Metalle, aber keine nennenswerten Mengen Fe^{III}) enthaltende Lösung wird nach Zusatz von 2 g Natriumcitrat auf 60° C erhitzt. Nach Einstellen des pH-Wertes mit Natronlauge auf 5 wird soviel 1%ige Reagenslösung (in 95%igem Äthylalkohol) zugegeben, daß ein geringer Überschuß vorhanden ist. (Auch ein größerer Überschuß kann leicht mit 50%igem Alkohol ausgewaschen werden.) Der pH-Wert wird dann mit 0,3 n Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Nach 15minütigem Stehen bei 60° C läßt man abkühlen, filtriert durch einen Glasfildertiegel, wäscht 3—4 mal mit 15 ml 50%igem Alkohol und trocknet bei 130—140° C bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor beträgt 0,3230. — Zur volumetrischen Bestimmung wird der Niederschlag in 50 ml heißem Eisessig gelöst und in einen Jodkolben übergespült. Nach Zusatz von 60 ml 0,1 n KBrO_3 -KBr-Lösung wird der Kolben sofort verschlossen und 1—1½ Std in einem Wasserbad bei 35° C gehalten. 1,5 g KJ werden in Form einer Lösung zugegeben und das freie Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert, wobei man, da der Endpunkt visuell nicht bestimmt werden kann, nach der Dead-stop-Methode titriert. 1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung entspricht 1,67 mg Hg. H. SCHMIDT.

Über disubstituierte Dithiocarbamate als Reagenzien bei mikrochemischen Untersuchungen stellten H. MALISSA und F. F. MILLER³ Untersuchungen an. Die genannten Stoffe bilden mit einer ganzen Reihe von Elementen schwer in Wasser, dagegen teilweise gut in organischen Lösungsmitteln lösliche, zum Teil charakteristisch gefärbte Verbindungen. Die Farben sind meist heller als die der entsprechenden Metallsulfide. Wegen ihrer Selektivität bieten die Reaktionen ausgezeichnete Fällungs- und Trennungsmöglichkeiten. Die Darstellung der Reagenzien ist sehr einfach⁴, z. B. wird 0,1 Mol Schwefelkohlenstoff zu 0,1 Mol eines sekundären Amins in 100 ml Alkohol gegeben, worauf unter Selbsterwärmung ein Niederschlag entsteht, der in 15 ml 8 n Natronlauge gelöst wird. Aus der warmen Lösung fällt nach einigem Stehen das entsprechende wohlkristallisierende Dithiocarbaminat aus. Auf diese Art wurden das Natriumdiäthylthiocarbaminat, ferner Verbindungen von CS_2 mit dem Dinatriumsalz der Diphenylamin-4,4-disulfonsäure, mit Indol, *p*-Aminosalicylsäure, ferner mit Dimethylglyoxim und anderen

¹ Vgl. das folgende Referat.

² Analyt. Chemistry **25**, 127—130 (1953). Univ. Pittsburg, Pa. (USA).

³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 63—75 (1953). T. H. Graz.

⁴ Vgl. K. GLEU und G. SCHWAB: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52).

Oximen hergestellt und hinsichtlich der Kombinationsmöglichkeiten mit den verschiedenen Elementen ausführlich untersucht. Zu Tüpfelreaktionen wurden etwa 0,02 ml einer 0,1%igen Metallsalzlösung (1 mg Metall-Ion in 1 ml Lösung) auf der Tüpfelplatte mit 0,02 ml der 3%igen Reagenzlösung versetzt. Die auftretenden Färbungen und weiteren Eigenschaften wurden für einen großen Teil der Elemente des ganzen periodischen Systems bestimmt, wie im einzelnen aus dem Original, auf das hier verwiesen werden muß, hervorgeht. Trennungsmöglichkeiten des Kupfers bzw. Eisens von den mit den Dithiocarbaminaten nicht reagierenden Metallen Aluminium oder Titan wurden ausgewertet¹. H. ZELLNER.

Die in der Entwicklung der Tüpfelanalyse erzielten Fortschritte werden von Ph. W. WEST² besprochen. Er hält es für aussichtsreicher, die vorhandenen Methoden durch Aufsuchen der optimalen Versuchsbedingungen noch weiter zu verbessern als neue Reagenzien einzuführen. Zur Verschärfung der Reaktionsbedingungen kommt in Frage die Einstellung auf einen bestimmten pH-Wert, Oxydation oder Reduktion störender Substanzen und Schaffung eines günstigen Milieus, sodann Trennung durch Komplexbildung und Capillaritätsausnützung, Extraktion, Fällung, Chromatographie und Verflüchtigung einzelner Reaktionsteilnehmer. Die verschiedenen Methoden werden an einer Anzahl von meist bekannten Reaktionen veranschaulicht. H. ZELLNER.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur. L. KOFLER † und ADELHEID KOFLER: *Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische*. Unter Mitarbeit von MARIA BRANDSTÄTTER. XI, 608 Seiten mit 247 Abbildungen im Text und auf 16 Tafeln. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1954. Preis Ganzl. DM. 39,80.

Das vorliegende Werk ist als 3. Auflage der „Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische“³ aufzufassen. Gegenüber den vorausgegangenen Auflagen haben der Text und die Abbildungen eine ganz wesentliche Erweiterung erfahren. Große Abschnitte des Buches sind ganz neu geschrieben, so die Arbeitsgänge zur Identifizierung und Analyse anorganisch-organischer Verbindungen und organischer Flüssigkeiten, die Abschnitte über orientierte Verwachsungen, über die Kristallisation unterkühlter Mischschmelzen und ein Abschnitt über die optische Kristallographie und ihre Methodik. Die Identifizierungstabelle umfaßt nun etwa 1200 Substanzen, für welche außer den Trivialnamen auch die chemischen Bezeichnungen und die Strukturformeln angegeben sind. Alle anderen Abschnitte des Werkes sind ebenfalls stark erweitert und gründlich umgearbeitet worden, so daß nun ein Standardwerk vorliegt, das für jeden auf einschlägigen Gebieten tätigen Chemiker unentbehrlich ist. A. KURTENACKER.

1. Elementaranalyse.

Phosphorbestimmung in organischen Substanzen. K. SCHMEISER und D. JERCHEL⁴ beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung des Phosphors auf *Papierelektrophogrammen durch Neutronenaktivierung*. Die Papierchromatogramme bzw. -elektrophoresestreifen werden nach der Entwicklung mit Neutronen bestrahlt und

¹ Vgl. F. F. MILLER, K. GEDDA und H. MALISSA: *Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta* (Wien) **40**, 373 (1953); vgl. diese Z. **142**, 381 (1954).

² *Analyst* (London) **77**, 611—617 (1952). Univ. Baton Rouge, Louisiana, USA.

³ Vgl. diese Z. **129**, 298, 450 (1949).

⁴ *Angew. Chem.* **65**, 490—491 (1953). Max-Planck-Inst. Heidelberg u. Univ. Mainz.

die induzierte ^{32}P -Aktivität wird entweder gezählt oder radiographiert. Die nach dem letzten Verfahren erhaltenen Autoradiogramme lassen sich photometrisch auswerten. Die Anwendung der Methode auf *Casein* und auf *Vitamin B₁₂* wird beschrieben und gezeigt, daß die für Casein sonst üblichen Pufferlösungen wegen hoher Gehalte an Na und Cl nicht brauchbar sind, da auch diese Elemente durch Neutronen aktiviert werden. Dagegen werden bei $p_{\text{H}} = 8,3$ mit einem Veronalpuffer (0,1 m Veronallithium in 0,1 n Salpetersäure) brauchbare Ergebnisse erhalten. Die durch Auszählen des Elektrophoresestreifens erhaltene Aktivitätsverteilungskurve des Caseins stimmt gut mit der Kurve überein, die durch lichtelektrische Messungen an einem durch Anfärben entwickelten Elektrophoresestreifen erhalten wird; eine quantitative Bestimmung des Caseins ist möglich. Bei *Vitamin B₁₂* erlaubt die beschriebene Neutronenaktivierungsmethode Bestimmungen von Mengen bis zu $\sim 1 \mu\text{g ml}$. Da Vitamin B₁₂ 4,3% Co enthält, ist die entstehende ^{60}Co -Aktivität zu berücksichtigen; sie erweist sich jedoch gegenüber den aus S entstehenden Aktivitäten von ^{32}P und ^{31}Si unter den gewählten Bedingungen als vernachlässigbar. Eine im verwendeten Papiermaterial etwa induzierte Aktivität vermindert sich bei Verwendung von aschefreiem Papier.

F. WEIGEL.

Die Bestimmung von Schwefel, Halogenen, Selen, Quecksilber und Kohlenstoff in organischen Substanzen nach dem Verfahren von W. GROTE und H. KREKELER¹, und seinen verschiedenen Modifikationen² wird von E. W. HEINE³ sehr ausführlich beschrieben. Die Vorzüge dieser Arbeitsweise werden insbesondere im Hinblick auf ihre Anwendung zur *Untersuchung von Arzneispezialitäten und Arzneizubereitungen* hervorgehoben.

H. FREYTAG.

Die mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Verbindungen ist nach W. ZIMMERMANN⁴ in der früher mitgeteilten Form⁵ ohne weiteres brauchbar. Damit wendet sich der Verf. kritisch gegen die Feststellung von W. KIRSTEN und C. CARSTENS⁶, wonach die Methode zu schlechten Ergebnissen führe. Es werden Angaben zur Vermeidung von Fehlern gemacht, die sich auf die Aufbewahrung des Kaliummetalles, die Durchführung des Aufschlusses und der Destillation, das Quarzzersetzungskölbchen, dem eine neue Form gegeben wurde (Bild), die Oxydation des Cadmiumsulfids in Jodid-Jodatlösung, die Ausführung der Titration sowie auf die Prüfung auf Blindwert und Reinheit der Reagenzien beziehen. Man entnimmt die Angaben am besten dem Original. H. FREYTAG.

Einer neuen Mikromethode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen legen S. J. PIRT und E. B. CHAIN⁷ folgendes Prinzip zugrunde. Die betreffende Verbindung wird im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat verbrannt, der Niederschlag durch Zentrifugieren im gleichen Rohr abgetrennt und dann in Wasser unter Zugabe einer Substanz, die einen löslichen Komplex bildet, gelöst. Man verwendet Ammoniak für Silberchlorid und Silberbromid, Kaliumcyanid für Silberjodid. Den Silber-Halogen-

¹ Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934).

² Vgl. z. B. WURZSCHMITT, B., u. W. ZIMMERMANN: Diese Z. **114**, 321 (1938). — SCHÖBERL, A.: Angew. Chem. **50**, 334 (1937); vgl. diese Z. **114**, 218 (1938).

³ Pharmazie **8**, 826—835 (1953). Pharm. Inst., Humboldt-Universität Berlin-Weißensee.

⁴ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 162—169 (1953). Univ. Melbourne (Australien).

⁵ ZIMMERMANN, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **31**, 15 (1943); **33**, 122 (1947); **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **131**, 59 (1950); **132**, 300 (1951).

⁶ Anal. chim. Acta **5**, 272 (1951); vgl. diese Z. **135**, 453 (1952).

⁷ Ric. Ist. sup. Sanità **16**, 363—366 (1953). Ist. Sup. di Sanità, Rom.

komplex reduziert man mit Hydrazin im Falle des Chlorids und Bromids oder mit Zinkpulver im Falle des Jodids. Man kann die dem ausfallenden Silber entsprechende Halogenmenge in der Lösung bestimmen oder das gefällte Silber in Salpetersäure lösen und ebenfalls bestimmen. Die Verf. empfehlen für die Silberbestimmung die potentiometrische Titration mit der Glaselektrode¹, zur Halogenidbestimmung die Diffusionsmethode von E. J. CONWAY². Man erhält sehr gute Resultate, die Werte nach dem letzten Verfahren sind etwas zu niedrig.

H. FREYTAG.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Gefrierpunkte und die kryoskopischen Konstanten von etwa 86 reinen organischen Verbindungen wurden von C. R. WITSCHONKE³ genau bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

H. KURTENACKER.

Eine mikroanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen geben W. SCHÖNIGER, H. LIEB und M. G. EL DIN IBRAHIM⁴ an. Man arbeitet nach dem Verfahren von E. WIESENBERGER⁵, indem man die bei der Verseifung bzw. Chromsäureoxydation entstehende Essigsäure abdestilliert und titriert. Die relativ hohen Anschaffungskosten eines Apparates nach WIESENBERGER werden nun vermieden, wenn man zur Destillation eine etwas modifizierte Form des KJELDAHL-Apparates nach PARNAS-WAGNER⁶ verwendet. Dabei wird außerdem die Destillationszeit von 40 auf 10 min herabgesetzt. Das Destillationsgefäß ist mit einem Mantelgefäß umgeben, in das in einem Siedegefäß entwickelter Wasserdampf durch den seitlichen Ansatz einströmt. Hierdurch erreicht man eine Vorwärmung des Destillationsgutes und vermeidet, daß sich zu viel Wasserdampf kondensiert. Die weiteren Einzelheiten zeigt Abb. 1. Zur Auffüllung des Destillationsgutes verwendet man kaltgesättigte Natriumsulfatlösung, die ein schnelleres Abdestillieren der Essigsäure bewirkt. Außerdem wird dadurch auch das Volumen des Destillates auf ein Drittel verringert. Deshalb kann man nun zur Titration der Essigsäure im Destillat 0,01 n Natronlauge verwenden und erhält eine Genauigkeit der Bestimmung von $\pm 1\%$. Als Indikator wird 0,1%ige Phenolphthaleinlösung und zur Vertreibung der Kohlensäure vor der Titration 1 ml 0,01 n Salzsäure zugesetzt und 20 sec lang gekocht.

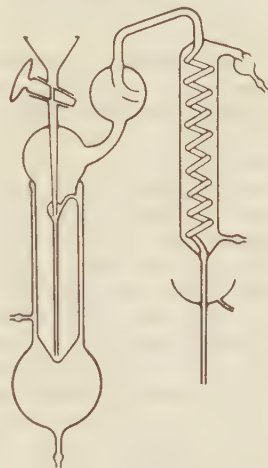


Abb. 1. Modifikation der PARNAS-WAGNER-Apparatur nach SCHÖNIGER u. Mitarb.

K. BRODERSEN.

¹ LYKKEN, L., and F. D. TUEMLER: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 67 (1942).

² CONWAY, E. J.: Microdiffusion Analysis and Volumetric Error. London.

³ Analyt. Chemistry **26**, 562—564 (1954). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J.

⁴ Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 96—103. Univ. Graz.

⁵ Mikrochem. **33**, 51 (1948); vgl. diese Z. **139**, 376 (1953).

⁶ PARNAS, J. K., and R. WAGNER: Biochem. Z. **125**, 253 (1921); PARNAS, J. K.: Diese Z. **114**, 261 (1938).

Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen wird von H. WIRTH¹ durch Bromierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in einer Vakuumapparatur erreicht. Das Brom wird an Aktivkohle adsorbiert in die Apparatur eingebracht: die Reaktionsprodukte C_2H_5Br und $C_2H_2Br_4$ bleiben an der Kohle adsorbiert. Bei $-78^\circ C$ wird Äthylen innerhalb von 1,5 min quantitativ adsorbiert, während die Volumenabnahme des Acetylens nach 20 min erst 1,5% beträgt. Bei $0^\circ C$ wird auch Acetylen nach 10 min quantitativ absorbiert, während Äthan noch nicht angegriffen wird. *Herstellung der Bromkohle.* Gut entgaste Aktivkohle wird in einem Glasrohr mit Brom befeuchtet, dann leitet man unter leichter Erwärmung mit dem Bunsenbrenner einen trockenen Luftstrom hindurch, um überschüssiges Brom zu entfernen. Man überschichtet die Bromkohle in einem U-Rohr auf jeder Seite mit etwas unbeladener Kohle. Die so hergestellte Bromkohle enthält etwa 0,4 g Brom je g Aktivkohle. Für jede Bestimmung wird frische Bromkohle in nicht zu großem Überschuß verwendet. — *Trennung des Äthans von Äthylen und Acetylen.* Man setzt das U-Rohr an die schon früher beschriebene² Vakuumapparatur, bringt die Kohle auf $0^\circ C$ und pumpt das Gas im Umlauf über die Bromkohle bis zur Volumenkonstanz des Restgases. *Trennung Acetylen/Äthylen:* die Bromkohle wird in flacher Schicht in einem Kölbchen ausgebreitet, dieses an die Apparatur angesetzt und das Gas mittels flüssiger Luft in dem Kölbchen kondensiert, man steigert dann die Temperatur auf $-78^\circ C$ und pumpt ab. Die Bromierung muß bis zur Volumenkonstanz erfolgen.

BARBARA GRÜTTNER.

Die Bestimmung von Isobutanol (Äthanol, Methanol) in verdünnter wäßriger Lösung kann nach P. M. HEERTJES, P. C. STEYNE und H. TALSMA³ mit befriedigender Genauigkeit durchgeführt werden, indem man etwa 1 g der Lösung im langsamen Sauerstoffstrom (0,75 l je Std) verdampft und den Dampf an einer im elektrischen Ofen auf $750^\circ C$ erhitzten Kupferoxydschicht von etwa 25 cm Länge verbrennt. Die aus dem Verbrennungsrohr austretenden Gase passieren nach Kondensation eines großen Teiles des Wassers ein mit Anhydron (Magnesiumperchlorat) gefülltes Rohr und danach das gewogene Ascarit-(Natronasbest-)Rohr, in welchem CO_2 absorbiert und aus der Gewichtszunahme bestimmt wird. Das CO_2 -Gewicht wird auf Isobutanol umgerechnet. Das Erhitzen der Probe bis zum Verdampfen muß sehr langsam in immer gleichbleibender Weise erfolgen, wofür eine genaue Zeittafel angegeben ist. Nach dieser Tafel soll man in 48 min $105^\circ C$ erreichen, 12 min auf dieser Temperatur halten und dann abkühlen lassen. Das sich am Ende des Verbrennungsrohrs in einem seitlichen Ansatz kondensierende Wasser soll etwa $40^\circ C$ warm sein, da es bei dieser Temperatur keine in Betracht kommende Menge CO_2 zurückhält (0,07 mg CO_2 /ml). Die Resultate sind bei der Bestimmung von 4–6 mg Isobutanol auf etwa 0,2% relativ reproduzierbar. H. KURTENACKER.

Aliphatische Amine. J. BERTETTI⁴ identifiziert *aliphatische Amine* mit 4 Reagenzien, die teils Färbungen, teils Niederschläge liefern. Das erste Reagens besteht aus einer Lösung von 0,5 g Natriumnitroprussiat in 50 ml Wasser, der man 5 ml 95 Vol% igen Alkohol und 2 ml Propionaldehyd zusetzt und die vor Gebrauch wenigstens 48 Std stehen gelassen wird. Das Reagens ist hellgelb gefärbt und 2 Monate haltbar. Bei Grünfärbung ist es nicht mehr brauchbar. Das zweite Reagens entspricht dem ersten, nur wird statt Propionaldehyd Acetaldehyd zugefügt. Es ist etwas haltbarer. Als drittes Reagens dient eine gesättigte, wäßrige Quecksilber(II)-

¹ Mh. Chem. (Wien) **84**, 751–753 (1953). Techn. Hochsch., Wien.

² WIRTH, H.: Mh. Chem. (Wien) **84**, 741 (1953); vgl. auch diese Z. **141**, 365 (1954).

³ Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **73**, 382–384 (1954). Techn. Hochschule, Delft (Holland).

⁴ Ann. Chimica **43**, 351–360 (1953). Ingen.-Fak., Univ. Genua (Italien).

chloridlösung. Das vierte ist eine 0,5%ige Lösung von Chinon in 95 Vol%igem Alkohol. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man 1 ml des betreffenden Reagenses mit 0,5 ml einer 1%igen alkoholischen Aminlösung. Im Original ist das Verhalten von 42 Aminen in Tabellen angegeben.

Das papierchromatographische Verhalten von aliphatischen primären, sekundären und tertiären Aminen und Polyaminen wurde von J. BERTETTI¹ untersucht. Die R_f -Bestimmung erfolgte durch absteigende Chromatographie auf Whatman Nr. 1-Papier. Zur Trennung wurde aber auch aufsteigend auf einem zum Zylinder geformten Blatt chromatographiert. Als mobile Phase ist n-Butylalkohol, mit 25%iger Essigsäure gesättigt, bei Raumtemperatur zu benutzen. Die Tüpfel werden mit 0,2%iger alkoholischer Bromphenollösung entwickelt. Dies hat den Nachteil, daß nach dem Trocknen des besprühten Papiers bei 110° C der gelbe Untergrund sich leicht nach blau verfärbt und dann stört. Versucht wurde auch eine 0,2%ige Ninhydrinlösung in absolutem Alkohol. Die Tüpfel färben sich bei 15 min langem Trocknen bei 105° C stark tiefviolett oder hellviolett, je nach Amin. Keine Färbung zeigen mit Ninhydrin Hexamethylenetetramin, Di-isopropylamin, Di-n-Hexylamin, Tri-n-propylamin, Methyl dioctylamin. Die Abhängigkeit des R_f -Wertes von der Konstitution wurde festgestellt. Für die gesättigten primären Monoamine erhöht sich im allgemeinen der R_f -Wert mit Zunahme der C-Atome. Allgemeine Regeln lassen sich nicht ableiten. Der R_f -Wert von Isomeren ist etwas niedriger als der der entsprechenden normalen Verbindung. Die Wanderung ungesättigter Amine scheint etwas langsamer zu sein als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen. Von 37 untersuchten Aminen sind in einer Tabelle die R_f -Werte und das Verhalten gegen Ninhydrin angegeben. H. FREYTAG.

Um flüchtige aliphatische Amine papierchromatographisch nachzuweisen, bringt W. DIELMANN² die Hydrochloride auf das Papier und chromatographiert aufsteigend mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5). Entwickelt wird mit 0,2%iger Ninhydrinlösung in Butanol bzw. mit 1%iger Lösung von FOLINSCHER Reagens in 5%iger Sodalösung. Man trocknet bei 80–100° C bzw. bei Zimmertemperatur. Bei letzterer Reaktion erscheinen die gesättigten Amine blau und die ungesättigten gelbgrün. Die tertiären Amine werden mit Joddämpfen sichtbar gemacht. Die R_f -Werte für 16 prim., sek. und tert. Amine (aliphatisch) werden angegeben. Auch das Imprägnierungsverfahren mit 0,2%iger Natriumacetatlösung nach R. MUNIER und M. MACHEBOEUF³ kann mit gutem Erfolg zur Trennung der flüchtigen Amine angewendet werden.

Über die Verteilungschromatographie einer homologen Serie flüchtiger primärer Amine (n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, 1-Methylheptyl-amin) an Celit 545 berichten R. A. CLAYTON und F. M. STRONG⁴. — 23 g Celit 545 werden mit 750 ml Petroläther (60–70° C) im Scheidetrichter geschüttelt, bis der Puder feucht ist. Nach Hinzufügen der stationären Phase (18 ml Methanol, 3 ml Wasser, 2 ml 0,5%ige Phenolphthaleinlösung in 50%igem Äthanol) wird 20 min geschüttelt. Danach füllt man ein 38 mm dickes, gradiertes, durch einen Mantel gekühltes Chromatographierohr bei 20 cm Hg Luftdruck mit dem Gemisch (Höhe 100 mm). Der Petroläther wird als mobile Phase zur Entwicklung benutzt. Nach Aufbringen der verdünnten Probe wird mit einer Ausflußrate von 0,5–1 ml/min gearbeitet.

¹ Ann. Chimica **43**, 361–364 (1953). Univ. Genua.

² Biochem. Z. **325**, 295–298 (1954). Physiol.-chem. Inst., Univ. Jena.

³ Bull. Soc. Chim. biol. Paris **33**, 1919 (1951); **34**, 852 (1952); vgl. diese Z. **138**, 385 (1953).

⁴ Analyt. Chemistry **26**, 579–580 (1954). Univ. Madison, Wisc. (USA).

Nach 2 Std erscheinen 5 rosa Banden. C_8 -Amine sind farblos. Nach etwa 80 ml gesammeltem Vorlauf erscheinen diese im Eluat. Dann werden 2 ml-Proben gesammelt mit 5 ml Wasser mit Methylorange geschüttelt und mit 0,0165 n Salzsäure titriert. Die Identifizierung der Amine erfolgt durch Vergleich mit bekannten Papierchromatogrammen. Die Ausbeuten bei den höheren Aminen betragen 95 bis 102%, bei Butyl- und besonders bei Propylamin sind sie bedeutend schlechter (71 bzw. 34%).

H. TELSCHOW.

Die colorimetrische Bestimmung von sekundären Nitroparaffinen gründen L. R. JONES und J. A. RIDDICK¹ auf die Umsetzung mit konz. Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure, die mit Resorcin in eine p-Nitrosophenolverbindung übergeführt wird. Die rotblaue Färbung dieser Lösung wird bei 560 m μ gemessen. Die meisten sekundären und einige tertiäre Nitroparaffine lassen sich in Mengen bis zu 3–5 μ g herab mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen. Die Abweichungen vom Sollwert betragen etwa $\pm 1\%$. Primäre Nitroparaffine stören nicht. Das Verfahren wurde zur Bestimmung von 2-Nitropropan in der Luft und in Gemischen mit primären Nitroparaffinen sowie zur Bestimmung des Schädlingsbekämpfungsmittels 1,1 Dichlor-1-nitroäthan benutzt. — Zur Aufstellung der Eichkurve taucht man Lösungen von 0–50 μ g 2-Nitropropan in 10 ml konz. Schwefelsäure, die sich in verspülten Reagensröhren befinden, 5 min lang in ein kochendes Wasserbad und überträgt dann unter Entfernung der Stopfen für 2–3 min in ein Kühlbad (20 bis 25° C). Nach dem Abkühlen überschichtet man die Schwefelsäurelösungen mit je 5 ml 1%iger wäßriger Resorcinlösung, vermischt sorgfältig, verschließt die Gläser wieder und stellt sie für weitere 10 min in das kochende Wasserbad. Nach neuem Abkühlen im Kühlbad mißt man in einer 1 cm-Küvette bei 560 m μ gegen die Blindlösung ohne Nitropropan. Die Eichkurve ist eine Gerade. Unbekannte Lösungen mit höchstens 50–60 μ g 2-Nitropropan in 10 ml konz. Schwefelsäure werden ebenso untersucht. Zur Bestimmung von 2-Nitropropan in der Luft leitet man die zu untersuchende Luft durch 3 hintereinander geschaltete, mit konz. Schwefelsäure beschickte Absorptionsröhren, in welchen das 2-Nitropropan quantitativ zurückgehalten wird. Um Restmengen von 1,1-Dichlor-1-nitroäthan auf Getreide zu ermitteln, bringt man 50–500 g der Getreideprobe in ein elektrisch auf 50–55° C heizbares Rohr und leitet Luft durch. Der Gasstrom (1 l je min) passiert dann drei Absorptionsröhren mit konz. Schwefelsäure, deren Inhalt schließlich wie oben untersucht wird.

H. FREYTAG.

Die Möglichkeiten der colorimetrischen Bestimmung von Amiden als Hydroxamsäuren wurden von F. BERGMANN² an 20 verschiedenen Amiden vergleichend untersucht. Man versetzte 2 ml Reagens (1 ml 2 n $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ -Lösung + 1 ml 3,5 n NaOH-Lösung) mit wechselnden Mengen der wäßrigen Amidlösungen ($5 \cdot 10^{-3}$ oder $1 \cdot 10^{-2}$ m), ergänzte mit Wasser auf 3 ml und ließ verschieden lange bei verschiedenen Temperaturen stehen. Nach raschem Abkühlen fügte man 1 ml 3,5 n Salzsäure und 1 ml 0,74 m Eisen(III)-chloridlösung in 0,1 n Salzsäure zu und maß die Extinktion im Bereich von 500–570 m μ binnen 5 min photoelektrisch (Klett-Summerson). Die Färbung der Hydroxamkomplexe bleicht mehr oder weniger rasch aus, je nach der Art der betreffenden Hydroxamsäure. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Amiden und Hydroxylamin nimmt mit steigender Temperatur zu, aber die konkurrierende Hydrolyse des Amides überwiegt mehr und mehr und setzt dann die Ausbeute an Hydroxamsäure herab. Erstreckt sich die Reaktionsdauer über die zur Erreichung des Farbmaximums hinaus, so tritt zunehmende

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1533–1536 (1952). Commercial Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

² Analyt. Chemistry **24**, 1367–1369 (1952). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel).

Zersetzung der gebildeten Hydroxamsäure ein. Die Reaktionszeit ist grundsätzlich von der spezifischen Struktur des Amids abhängig. Man muß demnach je nach dem Amid die passenden Bedingungen wählen, wofür Beispiele angegeben werden. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Bestimmung eines Amids neben der zugehörigen Säure, z. B. von Nicotinsäureamid neben Nicotinsäure, ferner zur Bestimmung von Glutamin neben Harnstoff. Da die Amide durchwegs viel langsamer reagieren als die entsprechenden Ester, kann man beide nebeneinander bestimmen. Dies gilt z. B. für Äthylacetat, das bei Raumtemperatur in 2 min quantitativ reagiert, während Acetamid 6 Std benötigt.

H. FREYTAG.

Die gleichzeitige Bestimmung von Acrylnitril und Cyanbutadien gelingt nach M. DE MALDÉ¹ mit Hilfe von Laurylmercaptan. Man behandelt eine beide Verbindungen enthaltende Lösung mit einer Lösung von Laurylmercaptan in alkoholischer Kalilauge. Der Mercaptanüberschuß wird mit Bromat und Kaliumjodid in salzsauerm Medium zurucktitriert (Wert A). Man erhält so Acrylnitril und Cyanbutadien. Eine Probe gleicher Menge behandelt man mit Isopropylalkohol und läßt im alkalischen Milieu (alkoholische Kalilauge) reagieren. Hierauf fügt man Mercaptanlösung hinzu und titriert wie vor zurück. Dieser Wert B von A abgezogen ergibt die Acrylnitrilmenge. Folgende Reaktionen liegen der Bestimmung zugrunde:



Als Maßflüssigkeit dient eine Lösung von 4 g Laurylmercaptan (aus Laurylbromid und Thioharnstoff gewonnen²) in 100 ml Isopropylalkohol oder Dioxan als Maßflüssigkeit. Ihren Titer stellt man durch Titration mit einer 0,125 n Lösung, die 3,479 g KBrO₃ und 30 g KJ im Liter enthält. — *Ausführung. I. Bestimmung von Acrylnitril und Cyanbutadien.* In einen 200 ml-Schliffkolben mit 10 ml gestellter Mercaptanlösung gibt man die Probe mit ungefähr 10–20 mg Acrylnitril (bzw. Cyanbutadien). Hierauf versetzt man mit 1 ml alkoholischer Kalilauge (5,8 g KOH in 200 ml Isopropyl- oder Äthylalkohol), schüttelt und läßt 2 min stehen. Man fügt 65 ml alkoholische Salzsäure (16 ml konz. Salzsäure + 500 ml Isopropylalkohol) hinzu und titriert mit der Bromat-Jodidlösung bis zur wenigstens 1 min lang beständigen Gelbfärbung. 2. *Bestimmung von Acrylnitril und Cyanbutadien nebeneinander.* Eine Probe, etwa 10–20 mg beider Substanzen entsprechend, wird wie unter I beschrieben titriert. Eine 2. Probe versetzt man mit 2 ml Isopropylalkohol und 1 ml isopropylalkoholischer Kalilauge. Nach 45 min fügt man 10 ml Mercaptanlösung zu und titriert in bekannter Weise. In jedem Fall ist ein Blindversuch auszuführen. Mit einer Lösung von 2 g Mercaptan in 100 ml Isopropylalkohol und 0,05 n Bromat-Jodidlösung lassen sich 2 mg Acrylnitril in Wasser, 3 mg Cyanbutadien in Dioxan bzw. 3 mg Acrylnitril und 5 mg Cyanbutadien nebeneinander in Dioxan fassen. Der mittlere Fehler beträgt 1%. Acetaldehyd, Cyanwasserstoffsäure, Divinylacetylen stören nicht.

H. FREYTAG.

Über den papierchromatischen Nachweis und die Trennung von Glykolen und anderen mehrwertigen Alkoholen berichten K. G. BERGNER und H. SPERLICH³. Verf. arbeiten nach der aufsteigenden Methode⁴ mit Filtrierpapier Schleicher und Schüll Nr. 2043a oder 2045a (12 × 15 cm). Als trennscharfe Lösungsmittel erwiesen sich: 1. eine Mischung von Chloroform und 96%igem Äthanol (8 : 2 Vol); 2. wasser-

¹ Ann. Chimica **42**, 437–445 (1952). Ist. „Guido Donegani“, Novara (Italien).

² DRAKE, N.: Organic Synthesis **21**, 36 (1941).

³ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 253–263 (1953). Chem. Landesuntersuchungsanst. Stuttgart.

⁴ WILLIAMS, R. J., and H. M. KIRBY: Science (New York) **107**, 481 (1948).

gesättigter Äther. Die Steighöhe soll 15 cm nicht überschreiten, um eine Diffusion der Glykole in Papier zu vermeiden. Zur Sichtbarmachung der Glykole werden die getrockneten Chromatogramme mit ammoniakalischer Silbernitratlösung besprüht (9 Vol 5%ige Ag NO₃-Lösung + 1 Vol 25%ige NH₃-Lösung) und 15 bis 20 min bei 100° C getrocknet. Polyalkohole mit mindestens 2 freien Hydroxylgruppen erscheinen dann als dunkelbraune bis schwarzbraune Flecken auf gelbbraunem Untergrund. Zur Haltbarmachung der Chromatogramme kann das überschüssige Silber mit einer schwach schwefelsauren 10%igen Thioharnstofflösung herausgelöst werden. Eine zusätzliche Differenzierung der Glykole von anderen Polyalkoholen ist durch Besprühen mit einer Bleitetraacetatlösung möglich. Die Analysenlösungen, von denen je 1 Mikrotropfen (etwa 2 mm³) verwendet wird, sollen folgende Mindestkonzentrationen aufweisen: Glycerin und 1,2,4-Butantriol 5%, Glykole 10%, 1,3- und 1,4-Diole, und andere Polyalkohole 20%.

R_F-Werte verschiedener Glykole.

Substanzen	R _F -Werte		Substanzen	R _F -Werte	
	Chloroform-Äthanol (8:2)	Wassergesättigter Äther		Chloroform-Äthanol (8:2)	Wassergesättigter Äther
Glycerin	0,18	0	Diäthylenglykol . .	0,72	0,08
1,2,4-Butantriol . .	0,20	0	1,4-Butylenglykol .	0,74	0,26
Äthylenglykol . . .	0,47	0,08	1,3-Butylenglykol .	0,76	0,35
1,3-Propylenglykol .	0,55	0,14	2,3-Butylenglykol .	0,78	0,48
1,2-Propylenglykol .	0,67	0,24	Triäthylenglykol . .	0,83	0,08

Bei der Anwendung von wassergesättigtem Äther als Lösungsmittel, der sich vor allem zur Trennung der Butylenglykole eignet, empfiehlt sich die Methode der Mehrfachentwicklung nach A. JEANES, C. S. WISE und R. J. DIMLER¹. Zur Anreicherung der Glykole aus verdünnten wäßrigen Lösungen, aus Tabak, Essenzen, Limonaden und kosmetischen Mitteln empfehlen die Verf. als brauchbarste Methode die Extraktion bzw. Perforation mit Äther. Dabei sollen die letzten Anteile des eingeengten Ätherextraktes bei normaler Temperatur verdunstet werden. Einengen wäßriger Glykollösungen führt wegen der Wasserdampflichkeit vieler Glykole zu starken Verlusten. Verf. diskutieren Zusammenhänge zwischen der Struktur der Glykole zu ihrem papierchromatischen Verhalten. Einzelheiten mögen der Originalarbeit entnommen werden. DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von 1,2-Glykolen empfiehlt E. A. ADELBURG² die Anwendung der Papierchromatographie, Auswaschen der Chromatogrammflecken, Oxydation der Glykole zu den entsprechenden Carbonylverbindungen und colorimetrische Bestimmung als Hydrazone unter Zusatz von 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Zur Untersuchung kamen α,β -Dioxy- β -äthylbuttersäure und α,β -Dioxy- β -methylbuttersäure, die als Vorstufe bei der Biosynthese von Isoleucin und Valin gewisses Interesse besitzen, und Weinsäure. Die Methode kann für alle Verbindungen angewandt werden, die durch Perjodat in carbonylhaltige Verbindungen übergeführt werden können. Die Chromatographie erfolgte mit unbehandeltem Papier Whatmann Nr. 1. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch bestehend aus 70% Äther und 30% Benzol und Ameisensäure, das 3 mol in bezug auf Ameisensäure war und mit Wasser gesättigt wurde. Für Weinsäure wurde eine Lösung von wassergesättigtem n-Butanol,

¹ Analyt. Chemistry **23**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 142 (1952).

² Analyt. Chemistry **25**, 1553—1554 (1953). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

die mit Ameisensäure versetzt wurde (3 mol), angewandt. Um eine Oxydation der Glykole während der Chromatographie durch Peroxyde auszuschalten, behandelt man die Lösungsmittel vor Gebrauch zweckmäßigerweise mit Eisen(II)-sulfat. Zur Sichtbarmachung der Glykole wird eine Lösung von Bromphenol in Äthanol empfohlen, bei nichtsauren Glykolen sollte der Nachweis nach BUCHANAN u. Mitarb.¹ zur Anwendung kommen. Die Elution erfolgt mit 4–5 Tropfen Wasser. Man verdünnt dann auf 1 ml, läßt 0,1 ml NaJO_4 -Lösung (8,6 mg/ml) genau 5 min einwirken, setzt 0,1 ml 6 n salzsaure KJ-Lösung (33 mg/ml) zur Unterbrechung der Oxydation zu und titriert das überschüssige Jod mit Thiosulfat bis zur Farblosigkeit. Die Glykole werden quantitativ bestimmt durch Hinzufügen von 0,1 ml gesättigter 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung in 2 n Salzsäure und Messung des in 15–20 min gebildeten Hydrazons nach Zugabe von 1 ml 3 n Natronlauge und 15 min Wartezeit im Colorimeter unter Verwendung eines Grünfilters Nr. 54. Bei genauer Ausführung der Arbeitsvorschrift liefert die Methode übereinstimmende Werte mit der maximalen Fehlergrenze $\pm 10\%$.

DORIS HEILIGMANN.

Zur Bestimmung von 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol benutzen ST. DAL NOGARE und J. MITCHELL jr.² die Reaktion von A. KOMAROWSKY³, die auf der Umsetzung von Alkoholen mit aromatischen Aldehyden unter Bildung purpurfarbiger Produkte beruht. Als Reagens eignet sich am besten p-Oxybenzaldehyd. *Ausführung.* In ein Reagensglas, in dem sich bereits 30 mg fester p-Oxybenzaldehyd befinden, gibt man 1–3 ml wäßrige Analysenlösung, die 0–0,2 mg 1,2-Propylenglykol neben maximal 10 mg Äthylenglykol enthalten darf, mischt und fügt langsam 5 ml konz. Schwefelsäure hinzu. Nachdem sich alles klar gelöst hat, erhitzt man 30 min im siedenden Wasserbad, läßt an der Luft abkühlen, verdünnt mit Schwefelsäure 1 : 1 auf 25 ml und mißt die Absorption bei 540 $m\mu$. Die Farbstärke ist nicht genau der Konzentration an 1,2-Propylenglykol proportional; man muß sich daher eine Eichkurve mit bekannten Einwaagen aufstellen. Das Absorptionsmaximum liegt zwar bei 494 $m\mu$; hier absorbiert aber auch eine Blindprobe mit Wasser in störender Weise, was bei 540 $m\mu$ nicht der Fall ist. — Das Verhältnis von Wasser zu Schwefelsäure während der Erhitzung ist wichtig; bei geringerem oder größerem Wasseranteil nimmt die Farbintensität erst langsam, dann schneller ab. — Mit steigender Reagenskonzentration wächst die Farbstärke, die der Blindprobe aber auch, weshalb 30 mg für einen Ansatz das Optimum darstellen. In Abhängigkeit von der Erhitzungszeit durchläuft die Färbung ein Maximum, das von 30–45 min reicht. — Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Farbstoff aus, löst sich aber allmählich wieder zu einer farblosen Lösung. — In gleicher Weise wie 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol lassen sich auch Cyclohexanol und Cyclohexanon in Cyclohexan bestimmen, wobei die Oxyverbindungen schnell und quantitativ aus dem Kohlenwasserstoff in die wäßrig-schwefelsaure Phase übergehen. Bei 535 $m\mu$ mißt man die Absorption beider Verbindungen, bei 625 $m\mu$ die des Cyclohexanols allein. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung des Cyclohexanols, wogegen die des Cyclohexanons bestehen bleibt. — Die KOMAROWSKY-Reaktion eignet sich auch zur Bestimmung von Isovaleraldehyd in Bernsteinsäure.

F. NEUMANN.

Phenole und Derivate. J. F. HEDENBURG und H. FREISER⁴ haben in Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Phenolen durch anodische Voltammetrie eine einfache und schnell ausführbare Methode ausgearbeitet. Phenole werden

¹ BUCHANAN, J. G., C. A. DECKER u. A. G. LONG: J. chem. Soc. 1950, 3162.

² Analyt. Chemistry 25, 1376–1379 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

³ Chemiker-Ztg. 27, 807, 1086 (1903).

⁴ Analyt. Chemistry 25, 1355–1358 (1953). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

anodisch nur irreversibel oxydiert. Da das dabei feststellbare Oxydationspotential an der Quecksilbertropfanode dem des Quecksilbers sehr nahe liegt, wird eine Platinanode (7,5 mm lang) verwendet, wie sie auch von D. B. JULLAN und W. R. RUBY¹ beschrieben ist. Als Elektrolyt dient Phosphatpufferlösung (oder Natronlauge-Borsäurepufferlösung) in 0,1 n Kaliumnitratlösung und auf pH 9,0 (bzw. 10,4) gebracht. Die Analysen sind durch Bildung einer schwarzen Abscheidung stark gestört, wenn Phenol in einer Konzentration über 10^{-5} m vorliegt. Die Störung ist auch bei kleineren Konzentrationen nicht völlig beseitigt. Wird ein Registrierpolarograph verwendet, und die von der Zeit des Spannungsdurchlaufs abhängige Bildung dieser Abscheidung dadurch konstant gehalten, so werden reproduzierbare Stufen mit auswertbarem Diffusionsstrom gewonnen, die bei $E_1 = 0,51 \pm 0,02$ V liegen, deren Höhe aber für Konzentrationen zwischen 3 und $5 \cdot 10^{-5}$ m nur auf 14% genau der Konzentration proportional sind, und dies auch nur dann, wenn die Anode vor jeder Bestimmung durch Abbrennen gereinigt wird. — Das Halbstufenpotential ist deutlich pH-abhängig, es sinkt mit steigendem pH-Wert ab. Die Diffusionsstromkonstante ändert sich im pH-Bereich zwischen 5 und 11 innerhalb der Fehlergrenze nicht. — Liegen neben Phenol noch o-, m- und p-tert.-Butylphenol vor, so ist deren Einzelbestimmung nicht möglich. Trotzdem alle substituierten Phenole leichter oxydiert werden, verlangt die gestreckte Form der Welle für eindeutige Einzelanalysen einen größeren Unterschied ihrer Halbstufenpotentiale. Die mit dem Übergang eines Elektrons verknüpfte Oxydationsreaktion wird auch von der theoretischen Seite diskutiert.

K. SCHLÖGL und A. SIEGEL² beschreiben die *papierchromatographische Trennung und Identifizierung leicht flüchtiger, alkylsubstituierter einwertiger Phenole* als Aryloxyessigsäuren, ein Verfahren, das gleichzeitig eine neue allgemein anwendbare Methode zum Nachweis organischer Säuren darstellt. — Zur Überführung der Phenole in das Derivat wird die Probe in 33% iger Natronlauge 1 Std mit 50% iger wäßriger Monochloressigsäurelösung auf 100° C gehalten, dann werden die Aryloxyessigsäuren mit konz. Salzsäure gefällt, es wird ausgeäthert, zur Entfernung der Chloressigsäure aus der Ätherlösung wird mit Sodalösung geschüttelt, dann werden die Säuren mit Salzsäure wieder gefällt. Zur Chromatographie werden die Säuren in 1% iger Äthanollösung, einer Menge von 20–50 µg jeder Säure entsprechend, auf Whatman-Papier Nr. 1 oder Schleicher & Schüll Nr. 2043b in üblicher Weise aufgebracht und 20 Std (entsprechend einem Weg von 32 cm bei 15° C) mit einem Gemisch aus Isoamylalkohol, konz. Ammoniak und Wasser (30:15:5) entwickelt. Anschließend wird 10 min bei 50–60° C, dann 30 min bei 140–150° C getrocknet bzw. es werden die Ammoniumsalze zersetzt, so daß nur freie Aryloxyessigsäuren auf dem Papier verbleiben. — Die Identifizierung der Säuren erfolgt durch Besprühen mit 0,025% iger Umbelliferonlösung in 33% igem wäßrigen Äthanol, die mit Ammoniak auf pH 8–9 eingestellt ist, und durch Auswerten des feuchten Chromatogramms unter der UV-Lampe. Die Säureflecke sind als scharf begrenzte dunkle Stellen im hellblau fluoreszierenden Untergrund zu erkennen. 10 µg Säure je cm² sind noch eindeutig erkennbar. Nachstehend sind die von den Verf. bestimmten R_f -Werte (in Klammern) der Aryloxyessigsäuren der verschiedenen Phenole angegeben:

Phenol (0,17), *o*-Kresol (0,33), *m*-Kresol (0,31), *p*-Kresol (0,31), *2,3-Dimethylphenol* (0,44), *2,4-Dimethylphenol* (0,48), *2,5-Dimethylphenol* (0,47), *2,6-Dimethylphenol* (0,51), *3,4-Dimethylphenol* (0,41), *3,5-Dimethylphenol* (0,46), *o*-Äthylphenol (0,53), *m*-Äthylphenol (0,49), *p*-Äthylphenol (0,49), *o*-Propylphenol (0,65), *p*-Propyl-

¹ J. Amer. chem. Soc. **72**, 4719 (1950).

² Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 202–211 (1953). Univ. Wien.

phenol (0,62), *2,4,6-Trimethylphenol* (0,63), *2,3,5-Trimethylphenol* (0,55), *2-Methyl-5-Äthylphenol* (0,66), *p-tert.-Butylphenol* (0,67), *p-tert.-Amylphenol* (0,70), *2,4,6-Trimethyl-5-äthylphenol* (0,77).

Die Trennung von Säuren sehr ähnlicher R_f -Werte (o- und p-Kresolderivate) erfolgt im Durchlaufchromatogramm während 50 Std, wobei zur Erzielung eines kontinuierlichen Entwicklerabflusses am unteren Ende des Papiers ein 15–20mal gefaltetes Filterpapier angepreßt wird.

K. CRUSE.

Phenolische Verbindungen lassen sich nach Erfahrungen von G. M. BARTON, R. S. EVANS und J. A. F. GARDNER¹ am besten mit einer einfachen, wäßrigen Kohlendioxidlösung entwickeln, worauf man das Papier mit einer frisch bereiteten Mischung gleicher Raumteile von jeweils 1%iger FeCl_3 - und Kaliumcyanoferrat(III)-lösungen besprüht. Alle von den Verf. geprüften Phenole ergaben hierbei einen tiefblauen Tüpfelfleck, dessen Entstehung vielleicht auf intermediäre Bildung eines Fe^{++} -Phenolcomplexes zurückzuführen ist. Die zum Entwickeln dienende CO_2 -Lösung wird durch Einleiten von CO_2 in dest. Wasser hergestellt, bis bei 21° C ein pH -Wert von 4,2 erreicht ist. Die Entwicklung mittels dieser CO_2 -Lösung geht sehr schnell (38 cm 4 Std) vonstatten und führt zu einer guten Trennung der meisten Phenole. — Für eine Auswahl einfacherer Vertreter werden (für Whatman-Papier Nr. 1 bei 22° C und wiederum 4 Std) die folgenden Wanderungstrecken in Zentimetern mitgeteilt: α -Naphthol 17,0; β -Naphthol 15,2; Pyrogallol 24,8; Brenzcatechin 28,1; Resorcin 26,0; Phloroglucin 20,7; Hydrochinon 27,0; Gallussäure 23,6; Vanillin 24,6; Syringaldehyd 20,8. — Die Methode kann auch mit Erfolg auf (acetonische) Holzextrakte verschiedener Baumarten unmittelbar angewendet werden. Ein im Bild wiedergegebenes Belegchromatogramm läßt ihre gute Eignung zur Unterscheidung und Identifizierung der verschiedenen Pflanzenfamilien und -arten erkennen.

R. KLOCKMANN.

Kleine Phenolmengen in Handelskresylsäuren (Gemischen der isomeren Kresole und Xylenole) können nach S. A. ASHMORE und H. SAVAGE² mit Hilfe der Papierchromatographie nachgewiesen und angenähert bestimmt werden. Es wird die RUTTER-Technik³ angewendet mit dem Unterschied, daß an Stelle des Rundfilters Filterpapierstreifen von 20 mm Breite und 125 mm Länge Verwendung finden. Man bringt eine gemessene Menge der mit kleinem Laugeüberschuß versetzten Probe auf das eine Ende des Papierstreifens. Der Streifen wird dann gegen ein Filterpapier gepreßt, das mit einer alkalischen Lösung von diazotierter Sulfanilsäure getränkt ist. Es bilden sich auf dem aufgetragenen Fleck die Kupplungsprodukte der Phenole. Das Papier wird getrocknet, dann wird das Chromatogramm mit Methyläthylketon, das 9% Wasser enthält, entwickelt. Die Phenole werden dabei in eine Serie von Farbbändern getrennt, und zwar in das leuchtende Gelb von Phenol, das Orange von o- und m-Kresol, das Rotbraun der Xylenole und das Dunkelrot von p-Kresol. 0,5% Phenol kann mit Sicherheit erkannt werden, durch Vergleich mit Standardchromatogrammen können bis zu 3% Phenol quantitativ bestimmt werden. Die Durchführung des Verfahrens ist in der Originalarbeit in allen Einzelheiten beschrieben.

H. ZELLNER.

Die bromometrische Bestimmung von Derivaten der Mercaptoessigsäure (Thioglykolsäure) der Formel $\text{R} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wurde von B. GAUTHIER und J. MAILLARD⁴ in Erweiterung des Verfahrens von S. SIGGIA und R. L. EDSBERG⁵

¹ Nature (London) **170**, 249–250 (1952). Univ. Vancouver (Canada).

² Analyst (London) **77**, 439–441 (1952). Government Lab., London W.C. 2.

³ Analyst (London) **75**, 37 (1950); vgl. diese Z. **135**, 53 (1952).

⁴ C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1778–1780 (1953).

⁵ Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **20**, 938 (1948).

untersucht. Die Proben wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, in Gegenwart von Salzsäure mit einem Überschuß von 0,1 n Kaliumbromat-Bromidlösung versetzt und wie üblich titriert. Die Verbindungen werden zu Sulfonen oxydiert, wobei sich aber auch Bromsubstitutionsprodukte bilden können. Dies muß für jeden einzelnen Fall erst immer festgestellt werden. Der so ermittelte Bromverbrauch erlaubt, bei entsprechend verringerter Probenmenge Semimikrobestimmungen durchzuführen. *An Br-Atomen werden verbraucht:* von *S-Oxyäthylthioalicylsäure* 4, von *S-Carboxymethylthioalicylsäure* 2, von *S-Diphenylmethylmercaptoessigsäure* 8, von *Äthylendimercaptoessigsäure* 16, von *S-Benzylthioäpfelsäure* und *S-Benzylmercaptoessigsäure* je 6. Nähere Einzelheiten sollen später mitgeteilt werden.

H. FREYTAG.

Thioacetale und Thiolester lassen sich nach Feststellungen von B. GAUTHIER und J. MAILLARD¹ bromometrisch bestimmen. 0,0002 Mol *Thioacetal* werden in 25 ml reiner Essigsäure gelöst und mit 10 ml Wasser gemischt (wobei sich diese Menge nach der Löslichkeit der Verbindung richtet) sowie mit 20 ml reiner Salzsäure. Die Lösung erhitzt man auf 30–40° C und versetzt sie tropfenweise mit 0,1 n Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung, bis eine leichte Gelbfärbung bestehen bleibt. In einer Blindprobe stellt man die Absorption des Broms durch das Lösungsmittel zwecks Korrektur fest. Da 1 Mol Thioacetal 12 Atome Brom verbraucht, so können geringe Mengen bestimmt werden. Nebenreaktionen treten nicht auf. — Die *Thiolester* liefern in wäßriger Lösung mit Chlor Sulfochloride $R-SO_2-Cl$, wobei auch Säurechloride $R'-CO-Cl$ entstehen können. Brom reagiert zu langsam. Die schon von R. PARIS² benutzte übliche bromometrische Methode erwies sich als brauchbar. Die Thiolester verbrauchen je Mol 6 Atome Brom; durch Verlängerung der Reaktionszeit können noch 2 weitere Bromatome angelagert werden. — Untersucht wurden *S-Benzoylmercaptoessigsäure* und *S-(β -Naphthoyl)-mercaptoessigsäure*. Einzelheiten werden später veröffentlicht.

H. FREYTAG.

Über die Papierchromatographie einiger substituierter Naphthochinone berichten T. SPROSTON jr. und E. G. BASSETT³. — Es werden eingehende Untersuchungen über Lösungsmittel und Farbreaugenzen zur Erzielung konstanter R_F -Werte und guter Anfärbungen zur Erkennung von Naphthochinonen und Benzochinonen durchgeführt und gezeigt, daß die Chromatographie homologer Reihen substituierter Chinone nicht gelingt und die R_F -Werte von der An- oder Abwesenheit von Liganden wie OH, CH₃, OCH₃ usw. merklich beeinflußt werden. Die aufsteigende Chromatographie wird durchweg bei 18° C in einem temperaturkonstanten Raum durchgeführt. Von den synthetischen 1,4-Naphthochinonen werden in absolutem Äthanol (18° C) gesättigte Lösungen hergestellt. Diese Lösungen werden auf Papierscheiben (Whatman 1) von 1 cm $\varnothing$ gebracht, die auf Streifen des gleichen Papiers (5 $\times$ 45,7 cm) mittels zweier Schlitzte so gehalten werden, daß sich der Mittelpunkt der Scheibe 6,5 cm vom unteren Rande befindet. Zweidimensionale Chromatogramme werden auf Bogen von 45,7 $\times$ 57,1 cm hergestellt und Mengen von 20–200 μ l, je nach der vorliegenden Verbindung, aufgetragen und im Luftstrom getrocknet. Nachdem die Lösungsmittelfront 39–40 cm absteigend gewandert ist, wird im Luftstrom getrocknet. Am günstigsten ist ein Gemisch von Amylalkohol-Pyridin-Wasser (3:2:1,5). Die Farbentwicklung erfolgt mit 5% iger wäßriger Natronlauge. In vielen Fällen werden, verursacht durch Verunreinigungen, von einer Verbindung mehrere Flecken erhalten, so z. B. bei handelsüblichem 1,4-Naphthochinon 4 Flecken. Die nicht besprühten, eluierten Flecke liefern im

¹ C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1890–1892 (1953).

² C. R. Acad. Sci. (Paris) **232**, 840 (1951).

³ Analyt. Chemistry **26**, 552–553 (1954). Univ. Burlington, Vt. (USA).

Spektrophotometer die gleichen Kurven wie die entsprechenden Ausgangslösungen. Es erfolgt also während der Chromatographie keine Zersetzung. — Eine umfassende Zusammenstellung von R_f -Werten und Färbungen von Naphtho- und Benzochinonen bringt die Originalarbeit.

T. BREYHAN.

Die polarographische Bestimmung der Anthocyane gelingt nach P. ZUMAN¹, wenn 10^{-4} bis $8 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in Tartratlösung von pH 3,0 im Gefäß nach KALOUSEK mit getrennter Mercurosfatelektrode und nach Behandeln mit Stickstoff polarographiert werden. Die Polarogramme sind — wie an Lösungen synthetischer Präparate von *Pelargonidin*, *Cyanidin* und *Delfinidin*, sowie an den entsprechenden Diglucosiden *Pelargonin*, *Cyanin* und *Delfinin* festgestellt wird — stark pH -abhängig. Im sauren Bereich (rot gefärbte Lösungen) wird eine erste Welle beobachtet: zwischen pH 4 und 6 entfärben sich die rosa gefärbten Lösungen bei längerem Stehen und es tritt eine zweite Welle auf. Die Summe beider Stufenhöhen nimmt mit steigendem pH -Wert ab. Bei pH 8,5 bis 11 ist die Lösung violett gefärbt und es treten zeitlich veränderliche Stufen auf. In stark alkalischen Lösungen (blau oder gelb gefärbt) tritt schließlich eine neue Stufe bei $-1,3$ V auf. Die Halbstufenpotentiale im Tartratlösung von pH 3, mit Tl^+ -Ionen als Standard gemessen, liegen bei: *Pelargonidin* $-0,405$ V, *Cyanidin* $-0,40$ V, *Delfinidin* $-0,425$ V, *Pelargonin* $-0,41$ V, *Cyanin* $-0,41$ V, *Delfinin* $-0,39$ und $-0,52$ V. — Da nur *Pelargonidin* und *Cyanin* in Wasser hinreichend löslich sind, wird Auflösung in 0,4 n Salzsäure mit 60%igem Äthanol empfohlen. *Anthocyane in Pflanzen- und Obst-säften* (letztere werden mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert) werden bis hinab zu 1 mg% erfaßt. *Anthocyane in getrockneten Blüten* werden zur Analyse am besten mit 1%iger Salzsäure extrahiert.

K. CRUSE.

Die chromatographische Trennung von Pyridin und seinen Methylderivaten in wäßriger Lösung wurde von J. OŠČEK² eingehend untersucht. Die Menge der Pyridinbasen in den Eluaten wurde interferometrisch ermittelt. Die an Kieselerde (Schering-Kahlbaum), Silicagel (Merck), Aluminiumsilicat (Merck) und standardisiertem Aluminiumoxyd nach BROCKMANN (Merck) durchgeführten Versuche ergaben, im Vergleich zur Aktivkohle, folgende Reihe abnehmender Adsorption: Aluminiumoxyd, Kieselerde, Aluminiumsilicat, Silicagel, Aktivkohle. Die Reihenfolge der Adsorbierbarkeit an Aluminiumsilicat und Silicagel der einzelnen Basen wurde zu Pyridin < 2-Picolin < 3-Picolin < 4-Picolin < 2,6-Lutidin < 2,4,6-Collidin gefunden. Die selektive Adsorption an Silicagel der sich um eine CH_2 -Gruppe unterscheidenden Pyridinhomologen ist genügend groß, um ihre chromatographische Trennung herbeizuführen. Die isomeren Picoline selbst werden gemeinsam eluiert. Die Fraktion der Picoline läßt sich hingegen vom 2,6-Lutidin trennen.

H. FREYTAG.

8-Oxychinolin und seine farblosen Derivate können nach F. FEIGL³ mikrochemisch auf Grund der gelbgrünen bis blauweißen Fluoreszenz ihrer Innerkomplexsalze mit Al oder Mg nachgewiesen werden. Der Nachweis des freien, leicht flüchtigen Oxins kann in der Gasphase in dem Apparat zum Nachweis gasförmiger Produkte erfolgen⁴. Den Glasknopf des Apparates taucht man in eine dicke Paste von Al_2O_3 oder MgO mit Wasser und trocknet im Schrank. Von Lösungen des Oxins

¹ Collect. czechoslov. chem. Commun. 18, 36—42 (1953); Chem. Listy 46, 328 (1952). Polarogr. Inst., Akad. d. Wiss., Prag.

² Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska 6, 127—145 (1953) [Polnisch]. (Engl. Zusammenfassung). Univ. Lublin.

³ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) 39, 404—408 (1952). Lab. da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro (Brasilien).

⁴ FEIGL, F., u. P. KRUMHOLZ: Mikrochemie, Pregl-Festschrift 83 (1929).

in Äther oder Chloroform gibt man einen Tropfen in die Apparathülse und verdampft das Lösungsmittel fast gänzlich durch einmaliges Eintauchen in kochendes Wasser. Bei alkoholischen Lösungen kann diese Behandlung unterbleiben. Man schließt das Gerät, erwärmt es 5 min auf 110°C und beobachtet dann die gelbgrüne Fluoreszenz unter der Quarzlampe. Von wäßrigen Lösungen des Oxins oder seiner Salze versetzt man 1 Tropfen mit 0,5 g wasserfreiem Na_2SO_4 zur Wasserbindung. Die Entbindung von Oxin aus Salzen erfolgt vorher durch Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder Säure. Erf.-grenze: $0,25\text{ }\mu\text{g}$ 8-Oxychinolin, Grenzkonz.: 1 : 200 000. – In neutralen oder sauren (wäßrigen, acetonischen, ätherischen oder alkoholischen) Lösungen weist man 8-Oxychinolin und Derivate nach, indem man 0,2 g MgO auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen der Probelösung versetzt und die Mischung unter der Analysenlampe betrachtet. Eine nach kürzerer Zeit oder sofort entstehende hellgelbe oder weißblaue Fluoreszenz zeigt 8-Oxychinolin (Erf.-Grenze: $0,5\text{ }\mu\text{g}$ in Wasser), 7-Chlor-8-oxychinolin ($0,6\text{ }\mu\text{g}$ in Aceton), 5,6,7-Trichlor-8-oxychinolin ($0,8\text{ }\mu\text{g}$ in Aceton), 8-Oxychinolin-5-sulfamin ($0,5\text{ }\mu\text{g}$ in Wasser), 7-Iod-8-oxychinolin-5-sulfamin ($1,0\text{ }\mu\text{g}$ in Wasser) und 2-Methyl-8-oxychinolin (Chinaldin) ($0,6\text{ }\mu\text{g}$ in Alkohol) an. Blindproben sind zu empfehlen.

H. FREYTAG.

Die Analyse binärer Mischungen von Morpholin mit Anilin, Benzol, Äthanol oder Wasser kann nach CH. M. WHEELER jr. und C. G. HOULE¹ sehr schnell durch Bestimmung der Lichtbrechungszahl erfolgen. Die Verfasser erhielten für die reinen Komponenten folgende n_D^{25} -Werte. Morpholin 1,4528, Anilin 1,5828, Benzol 1,4979, Äthanol 1,3593, Wasser 1,3327. Die Werte für die Mischungen sind in Tabellen angegeben.

H. KURTENACKER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Zur Schnellbestimmung von Alkohol in Traubentrester entwickelten J. BRUN und P. VÉZINET² den in Abb. 1 wiedergegebenen Apparat. Der weithalsige 2-l-

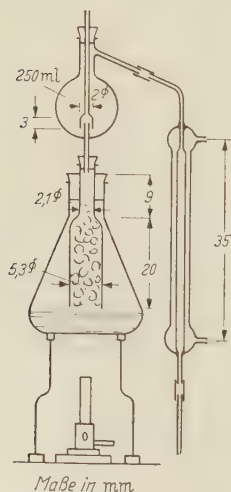


Abb. 1.

Apparat zur Alkoholbestimmung nach BRUN und VÉZINET.

ERLENMEYER-Kolben wird mit 300 ml Wasser beschickt und dient zur Dampfentwicklung. In das eingebaute Rohr bringt man, wenn das Wasser siedet, die gleichmäßig zerkleinerten Trester (200 g). Nach etwa 3 min sollen die wäßrig-alkoholischen Dämpfe über eine Kugel mit eingebauter Glocke kommen und im Kühler kondensiert werden. In der Kugel befinden sich zur Neutralisation flüchtiger Stoffe (Essigsäure) etwa 10 ml 5 n NaOH-Lösung. Insgesamt sollen in 10–12 min etwa 120 ml Destillat gewonnen werden, in dem die Bestimmung des Alkohols pyknometrisch durchgeführt wird. Die Apparatur kann zur serienmäßigen Alkoholbestimmung eingesetzt werden.

J. KOCH.

Die quantitative, polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink in der Weinasche führen

¹ Analyt. Chemistry **26**, 414–415 (1954). Univ. Durham, New Hampshire (USA).

² Ann. Falsificat. Fraudes **46**, 271–273 (1953). Lab. Municip., Region. Nîmes (Frankreich).

K. HENNIG und R. BURKHARDT¹ in folgender Weise aus: 100 ml Wein werden bei höchstens 500° C verascht, die Asche wird dann mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure aufgenommen, mit bidestilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt und filtriert. 10 ml des Filtrats werden in einer Grundlösung polarographiert, die aus 2,5 ml n Ammoniumsulfatlösung, 5,0 ml 35%iger Ammoniaklösung, 5 Tropfen frischer gesättigter Natriummetabisulfatlösung und 5 Tropfen 0,5%iger Gelatinelösung besteht. Sämtliche Lösungen müssen mit bidestilliertem Wasser angesetzt sein. Das Polarogramm, von +0,3 V beginnend, wird mit Hilfe von Eichpolarogrammen ausgewertet, die mit Weinproben bekannter Zusatzgehalte aufgenommen sind. Der hierzu verwendete Wein wird zuvor mit Kaliumhexacyanoferrat(II) schwermetallfrei gemacht. Ausgewertet wird die Gesamthöhe der beiden Kupferstufen (bei 0 und -0,25 V), die gegen die Galvanometernulllinie gemessen wird, und die in üblicher Weise gemessene Zinkstufenhöhe bei -1,06 V. Alle Stufen sind der Konzentration proportional.

K. CRUSE.

Die Bestimmung von Äpfel-, Wein- und Citronensäure in Früchten und daraus hergestellten Produkten läßt sich mittels Ionenaustauschchromatographie nach H. H. SCHENKER und W. RIEMAN III² innerhalb von 8 Std mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 mg Säure bei Anwesenheit von höchstens 24 mg jeder Säure ausführen. — *Vorschrift.* Als Säule dient ein Glasrohr von 3,8 cm² Querschnitt, das mit dem Anionenaustauscher Dowex 1 (100–200 mesh) in der Nitratform 25 cm hoch angefüllt wird. Durch Pressen erhaltener Fruchtsaft wird zentrifugiert und filtriert (Whatman Nr. 41). 1 ml wird mit 0,1 n Natronlauge titriert, um die zur Trennung erforderliche Menge Saft zu ermitteln. Zu dieser wird soviel feste Borsäure zugesetzt, daß die Mischung daran 0,3 m ist. Die Säule wird mit 500 ml Eluierlösung A (0,9800 m an NaNO₃, 0,0013 m an Na₂B₄O₇, 0,30 m an H₃BO₃, pH 6,15, unter Umständen tropfenweise n Natronlauge zufügen) vorbehandelt. Nach Einfüllen des Saftes (5 ml oder weniger) und Nachspülen mit A läßt man bis zur Oberfläche des Harzes ablaufen. Danach läßt man 627 ml A (0,8 oder 3 ml/min) nachlaufen, denen man sofort 500 ml Eluiermittel B (0,1600 m an NaNO₃, sonst wie A) folgen läßt (gleiche Durchlaufgeschwindigkeit). Die ersten 377 ml Eluat (in einem Meßzylinder gesammelt) werden verworfen. Die nächsten 3 Fraktionen von je 250 ml werden in Meßkolben aufgefangen. Sie enthalten der Reihe nach quantitativ die Äpfel-, Wein- und Citronensäure. Zur Bestimmung werden je 25 ml Lösung in 150 ml-Bechergläser pipettiert, die in einem temperaturkonstanten Bad von 30° ± 1° C 10 min lang stehen bleiben. Man pipettiert dann 30° C warme 0,1 n KMnO₄-Lösung hinzu und versetzt mit 10 ml 9 m Schwefelsäure. Die Becher bleiben in dem Bad 90 min (Äpfelsäure), 105 min (Weinsäure) bzw. 60 min (Citronensäure) stehen. In diesen Zeiten sind die Säuren vollständig zu CO₂ und Wasser oxydiert. Nach Zusatz von 25 ml 0,1 n Oxalsäure und Erwärmen auf 60° C wird aus einer 5 ml-Bürette zurücktitriert. Dieser Verbrauch an KMnO₄ entspricht dem zur Oxydation der Säuren verbrauchten Betrag. Die Fehler bei bekannten Mischungen liegen zwischen -0,5 und +0,3% bei Mengen zwischen 0,5 und 23 mg einzelner Säure. Verschiedene Lieferungen an Dowex können sich in ihrer Wirksamkeit unterscheiden. Es muß deshalb immer eine Trennung mit bekannten Mengen ausgeführt werden, wenn eine neue Sendung Austauscher verwendet werden muß. Zur Berechnung dienen als Äquivalentgewichte bei Äpfelsäure ¹/₁₂, bei Weinsäure ¹/₁₀, bei Citronensäure ¹/₁₈ des Molekulargewichtes. Von anderen Bestandteilen in Fruchtsäften kann höchstens Oxalsäure stören, deren Menge jedoch meist 0,03% nicht übersteigt.

R. KLEMENT.

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 98, 25–29 (1954). Inst. Biochem. u. Weinchemie, Geisenheim/Rh.

² Analyt. Chemistry 25, 1637–1639 (1953). Rutgers Univ. New Brunswick, N.J.

Vitamin. Bei der chromatographischen Trennung und colorimetrischen Bestimmung des freien und veresterten Vitamins A lassen A. FUJITA und M. AOYAMA¹ deren Lösung in Petroleumbenzin durch eine Säule aus schwach aktiviertem Al_2O_3 laufen. Beim Entwickeln mit Petroleumbenzin allein läuft der Ester sofort durch die Kolonne, während der freie Alkohol im oberen Teil der Säule adsorbiert bleibt. Bei Elution mit acetonhaltigem Petroleumbenzin (20% Aceton) läßt sich auch der freie Alkohol auswaschen. Lediglich diejenigen Substanzen, welche die SbCl_3 -Reaktion geben, ohne selbst Vitamin A zu sein, bleiben adsorbiert. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt aufgefangen und nach der Methode der Verf. mit Glycerindichlorhydrin bestimmt². Für die Trennfähigkeit des Al_2O_3 ist seine Vorbehandlung entscheidend. Das Al_2O_3 (Korngröße 2—10 μ , pH 6,8) wird mit Wasser gewaschen, in 5 mm dicker Schicht ausgebreitet und 9,5—10,3 Std auf 40° C erhitzt. In Leberölen liegen meist mehr als 97% des Vitamins A in veresterter Form vor. L. ACKER.

Die Vitamine der B-Gruppe, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid können nach A. JONES, M. P. TAYLOR und D. N. GORE³ mit Hilfe der Ringpapierchromatographie nachgewiesen werden. 0,005 ml einer beide Substanzen enthaltenden Lösung (je 0,025—0,05 μg) werden vom Mittelpunkt einer Whatman-Papier Nr. 1-Scheibe (etwa 11 cm $\varnothing$) nach der Technik von K. V. GIRI und N. A. N. RAO⁴ mit Butanol-Ammoniak (1,5 n) oder Butanol-Wasser entwickelt. Das an der Luft getrocknete Chromatogramm wird in eine gleichgroße PETRI-Schale gelegt, in der sich eine mit *Lactobacillus arabinosus* beimpfte Nähragarschicht befindet. Nach 4,5stündiger oder längerer Bebrütung bei 30° C oder 37° C sind auf der Agarplatte gut definierte Wachstumszonen sichtbar. Die Nachweisgrenze beträgt 0,01 μg .

K. SÖLLNER.

Eine indirekte polarographische Bestimmung des Thiamins beschreibt R. PLETICHA⁵. Er fällt Thiamin mit Kaliumwismut(III)-jodid, löst den Niederschlag in Kaliumnatriumtartrat und registriert die anodische polarographische Welle der Jodid-Ionen gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Reaktion ist nicht spezifisch. Daher kann dieses Verfahren nur auf einfache Thiaminlösungen angewendet werden; in Mischungen stören selbst Stärke und Zucker⁶.

L. ACKER.

R. PLETICHA⁷ hat über oszillographisch-polarographische Studien nach der Methode von J. HEYROVSKÝ⁸ in alkalischen Lösungen von Thiaminchloridhydrochlorid (Vitamin B_1) berichtet und die für die verschiedenen anodischen und kathodischen Stufen maßgebenden Elektrodenreaktionen geklärt. Er ergänzt so eine frühere Mitteilung⁹, in der das oszillographisch-polarographische Verhalten des Thiamins in verschiedenen Pufferlösungen, bei Temperaturschwankungen, sowie die Abhängigkeit der Stufen von der Konzentration, Alkalität der Lösung und

¹ J. Biochemistry (Tokyo) **40**, 151—156 (1953). Kitasato Inst., Tokyo.

² FUJITA, A., und M. AOYAMA: J. Biochemistry (Tokyo) **38**, 263 (1951); vgl. diese Z. **138**, 238 (1953).

³ Chem. and Ind. **1954**, 461—463. Beecham Res. Lab., Betchworth, Surr. (Engl.).

⁴ Nature (London) **169**, 923 (1952); vgl. diese Z. **141**, 133 (1954).

⁵ Pharmazie **8**, 987—991 (1953). Inst. Lebensm.-techn. und polar. Inst., Prag.

⁶ Über ein weiteres polarographisches Verfahren zur Thiaminbestimmung vgl. R. PLETICHA: Pharmazie **8**, 387 (1953); vgl. diese Z. **141**, 442 (1954); Chem. Listy **47**, 806 (1953).

⁷ Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 435—441 (1953). Forsch.-Inst. Lebensm.-technol. und polarogr. Zentr.-Inst., Prag; vgl. auch Pharmazie **8**, 387 (1953); vgl. diese Z. **141**, 442 (1954).

⁸ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 283 (1953); vgl. diese Z. **141**, 435 (1954).

⁹ PLETICHA, R.: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 395 (1953).

anderen Umständen besprochen wird. — Arbeitet man in 1,12 n Natronlauge mit 0,001 m Thiaminlösung, so ist das Polarogramm bei Aufnahme an der Tropfelektrode dem an der Strahlelektrode fast gleich. Bei höheren Konzentrationen ist dies nicht der Fall. Aus dieser Abhängigkeit der Stromspannungskurven und durch Vergleich mit dem Verhalten von alkalischen Cysteinlösungen folgt, daß die anodische Stufe bei $-0,2$ V in Übereinstimmung mit Angaben von BRDICKA allein auf Adsorptionseffekten beruht, daß die anodische Stufe bei $-0,41$ V für Thiamin charakteristisch ist und auf der Reaktion der SH-Gruppe mit anodisch gebildeten Quecksilber(I)-Ionen zu einer unlöslichen Verbindung beruht, die an der Tropfelektrode auch bei Adsorption von Disulfid entsteht. Diese Verbindung verursacht auch die reversible kathodische Stufe. Eine zweite kathodische Stufe bei $-1,0$ V in konzentrierter Lauge ist auf eine Reaktion der disulfidischen Form des Thiamins zu Thiolform zurückzuführen (irreversibel). Bei höherer Temperatur tritt eine dritte anodische Stufe bei $-0,74$ V auf, die an Sulfide erinnert. K. CRUSE.

Eine Trennung von Aneurin, dessen Mono-, Di- und Triphosphat (Vitamin B₁) geben K.-H. KIESSLING und G. LINDAHL¹ an. Man arbeitet nach der absteigenden Technik; als Solvens wird mit Wasser gesättigter n-Butylalkohol, der 18% Ameisensäure enthält, verwendet; man benutzt Whatman-Papier Nr. 1, welches mit 4 n Salzsäure und Oxin gewaschen wird, und macht die Flecken durch Besprühen mit K₃[Fe(CN)₆] in alkalischer Lösung sichtbar. Den größten R_F-Wert besitzt selbstverständlich das Aneurin selbst, den kleinsten dessen Triphosphorsäureester. Die R_F-Werte der beiden anderen Ester liegen dazwischen. Die Methode gestattet die Abtrennung dieser Substanzen aus biologischem Material, z. B. proteinfreien Leberextrakten. K. BRODERSEN.

Thiamin und seine Phosphorsäureester können nach D. und N. SILIPRANDI² mittels chromatographischer oder elektrophoretischer Methoden getrennt und quantitativ bestimmt werden. Verf. beschreiben ausführlich (Photos und Diagramme im Original) die chromatographische Trennung von Thiamin, Thiaminmono-, di- und triphosphorsäureester auf Papier und einer Säule von Stärke bzw. Austauscherharz sowie die elektrophoretische Entwicklung auf Papier, einer Stärke- und einer Cellulosepulversäule. Die beschriebenen Verfahren sind teilweise zur präparativen Darstellung der Substanzen verwendbar. K. SÖLLNER.

Mit der Bestimmung der Ascorbinsäure auf papierchromatographischem Wege haben sich W. HEIMANN, R. STROHECKER und F. MATT³ beschäftigt. Sie arbeiten nach dem absteigenden Verfahren (Sch. & Sch., 2043 M; Butanol-Eisessig-Wasser [4:1:5]), halten zur Vermeidung einer Oxydation eine H₂S-Atmosphäre aufrecht und binden störende Schwermetalle durch Zugabe von KCN zum Lösungsmittel. Die zu untersuchende Lösung wird in 2 Bahnen aufgetragen, in der einen Bahn zur qualitativen Analyse, in der anderen zur quantitativen Bestimmung. Auf einer dritten Bahn läuft eine reine Ascorbinsäurelösung zur Fixierung der Ascorbinsäurelage mit. Zur Sichtbarmachung dient eine Molybdänsäurelösung [3 ml 15%iger Ammoniummolybdatlösung in 1% igem Ammoniak + 2 ml Salzsäure-Natriumcitratpuffer (pH 3,8) + 3 Tropfen konz. Schwefelsäure], die mit Ascorbinsäure unter Bildung von Molybdänblau reagiert. Nachdem durch Besprühen mit diesem Reagens die Lage der Ascorbinsäure festgelegt ist, wird aus der andern Bahn die der Ascorbinsäure entsprechende Fläche ausgeschnitten und die Ascorbinsäure

¹ Ark. Kemi 6, 271—272 (1953). Univ. Uppsala (Schweden).

² Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 14, 52—61 (1954). Univ. Uppsala (Schweden).

³ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 97, 263—270 (1953). Techn. Hochsch. Karlsruhe und Inst. f. Lebensmittelchem., Gelsenkirchen.

mit Oxalsäure extrahiert. Die Bestimmung kann entweder titrimetrisch mit 2,6-Dichlorphenol-indophenollösung oder colorimetrisch mit Molybdänreagens erfolgen. Nach diesem Verfahren können folgende störenden Stoffe abgetrennt werden: Sulfhydrylverbindungen wie Cystein und Glutathion, Sulfit und Thiosulfat, Fe^{II} - und Sn^{II} -Salze, Redukton und Reduktinsäure sowie Quercetin.

Bei der papierchromatographischen Identifizierung von Vitamin C in pflanzlichen Substanzen verfährt B. TEGETHOFF¹ folgendermaßen: Auf einen Bogen Filtrierpapier (Sch. & Sch, Nr. 2043b) (27×54 cm) werden in Abständen von 2,5 cm je 0,005 ml des zu untersuchenden Materials (z. B. Hagebuttenmehl, gelöst in 4% iger Metaphosphorsäurelösung) aufgetragen. Die Flecken werden zur Vermeidung von Oxydation unmittelbar nach dem Auftragen getrocknet. Der zu einem Zylinder geformte Bogen wird in einem Standgefäß entsprechender Größe mit der organischen Phase eines Gemisches von Butanol-Wasser-Eisessig (5:4:1) chromatographiert, nachdem vorher in das Gefäß H_2S eingeleitet worden war, um eine Oxydation von Vitamin C während des Versuchs zu verhindern. Nach 8—10 Std wird das Papier bei 110°C getrocknet und völlig von Schutzgas und Lösungsmittel befreit. Als Entwickler dient eine Lösung von Kakothelin (Merck), die mit Vitamin C unter Bildung violetter Flecken reagiert. Es wird dann nochmal bei 110°C getrocknet. Der mittlere R_f -Wert wird mit 0,35 angegeben. L. ACKER.

E. KNOBLOCH, F. MÁCHA und K. MĚNOUČEK² bestimmen α -, β -, γ - und δ -Tocopherol in pflanzlichen Ölen polarographisch auf Grund der verschiedenen Redoxpotentiale der entsprechenden Tocopherylechinone. 3 g Öl werden mit 25 ml 2 n methanolischer Kalilauge auf dem Wasserbad 30 min lang unter Rückfluß in Stickstoffatmosphäre verseift. Nach Zugabe von 25 ml Wasser äthert man das Unverseifbare aus, verjagt den Äther der vereinten Extrakte, löst den Ölrückstand in 50 ml Äthanol und oxydiert mit 1—2 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung zu den Chinonen. Nach 10 min wird der oxydierte unverseifbare Anteil ausgeäthert, der Extrakt eingedampft und in 10 ml Äthanol oder Aceton gelöst. Durch Stehenlassen bei niedriger Temperatur fallen die Sterine aus, die abfiltriert werden. Dann pipettiert man soviel der äthanolischen Lösung, als 100—200 mg des ursprünglichen Öls entspricht, in 10 ml Acetatpuffer von pH 7,0, der 75% Äthanol enthält. Das Polarographieren erfolgt unter Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff. Mit Hilfe von synthetischem dl- α -Tocopherol wird eine Standardlösung zur Auswertung der Kurven hergestellt. Die unter solchen Bedingungen gemessenen $\pi_{1/2}$ -Werte der Chinone [in ()] betragen: — 0,223 V (dl- α -Tocopherylechinon), — 0,223 V (d- α -Tocopherylechinon), — 0,135 V (β -Tocopherylechinon), — 0,127 V (γ -Tocopherylechinon) und — 0,056 V (δ -Tocopherylechinon). In praxi eignet sich die Methode zur Ermittlung von α -Tocopherol, der Summe von β - und γ -Tocopherol, und von δ -Tocopherol. β - und γ -Tocopherol lassen sich nicht nebeneinander bestimmen, doch ist deren Trennung für präparative Zwecke mit einer im Original beschriebenen chromatographischen Methode möglich. Zur Identifizierung der einzelnen Tocopherole kann auch die Ultrarotspektroskopie dienen. H. FREYTAG.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. F. SPAUSTA: *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren*. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage in 2 Bänden. *Erster Band: Flüssige Treibstoffe und ihre Herstellung*. X, 366 Seiten mit 153 Textabbildungen und 83 Tabellen.

¹ Z. Naturforsch. 8 B, 374—376 (1953). Köln-Braunsfeld, Chr.-Gaustr. 6.

² Chem. Listy 46, 718—721 (1952) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Bioch., Prag.

Zweiter Band: *Eigenschaften und Untersuchung der flüssigen Treibstoffe. Die gasförmigen Treibstoffe*. VIII, 482 Seiten mit 290 Textabbildungen und 94 Tabellen. Springer-Verlag, Wien 1953. Preis Ganzleinen DM 45,60 + 54,—.

Die vor dem Krieg erschienene erste Auflage des Werkes war rasch vergriffen, die vorliegende zweite Auflage ist entsprechend der stürmischen Entwicklung auf dem Treibstoffgebiet so sehr erweitert worden, daß der Stoff auf 2 Bände verteilt werden mußte. Im ersten Band wird die Herstellung der flüssigen Treibstoffe aus Erdöl, Erdgas, Braunkohle, Steinkohle, Ölschiefern ausführlich behandelt, ferner werden die besonderen Treibstoffe (Motorenbenzol, Äthanol, Methanol) und die Dieselmotorentreibstoffe beschrieben. Eine besondere Berücksichtigung finden die Herstellungsverfahren der Treibstoffe durch Hydrierung (Hochdruckhydrierung, FISCHER-TROPSCH-Verfahren) und Synthese (Pyrolyse, Polymerisierungs-, Alkylierungsverfahren). Ein großer Teil des 2. Bandes ist der Besprechung der Klopfestigkeit der Vergasertreibstoffe und den zugehörigen Untersuchungsverfahren gewidmet. Andere Eigenschaften und Untersuchungsverfahren der flüssigen Treibstoffe sind ihrer Wichtigkeit entsprechend mehr oder weniger ausführlich behandelt. Auf die chemischen Untersuchungsmethoden wird meist nur kurz hingewiesen. Den Abschluß des 2. Bandes bilden die gasförmigen Treibstoffe. Die Literaturhinweise beschränken sich fast ausschließlich auf Arbeiten, die vor dem Krieg oder während des Krieges erschienen sind. Das Werk ist so geschrieben, daß es von einem großen Leserkreis verstanden werden kann.

E. BRUNHUBER: *Legierungshandbuch der Nichteisenmetalle*. 196 Seiten mit Legierungsregister, DIN A 5. Fachverlag Schiele & Schön, Berlin 1954. Preis Ganzleinen DM 21,—.

Das vorliegende Handbuch gibt eine Übersicht über die gebräuchlichen deutschen und ausländischen Legierungen, die eingeteilt sind in Al-, Cu-, Mg-, Pb-haltige Legierungen, sonstige Schwermetalllegierungen und Edelmetalllegierungen. Für die Legierungen werden die Benennungen, die analytischen Zusammensetzungen, fallweise die DIN-Nummern, dann aber auch mechanische und physikalische Eigenschaften angegeben. Die ebenfalls beigegebenen Zustandsdiagramme ermöglichen einen weitergehenden Einblick in die technologischen, physikalischen und gefügemetallurgischen Eigenschaften. Das Handbuch wendet sich in erster Linie an den Konstrukteur, Leiter von Gießereibetrieben, Metallfachmann. Aber auch dem analytischen Chemiker wird das Werk die Beantwortung von mancherlei auftretenden Fragen erleichtern.

A. KURTENACKER.

W. SCHAEFFER: *Einführung in das Kunststoffgebiet*. Zweite, neubearbeitete Auflage, XV, 594 Seiten mit 229 Abbildungen und 122 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, K.-G., Leipzig 1953. Preis geb. DM 30,—.

Schon nach zwei Jahren kommt diese zweite überarbeitete Auflage¹ des Werkes in verbesserter, wesentlich erweiterter, dennoch verbilligter Gestalt heraus. Die Stoffgruppierung hält sich an den erprobten Inhalt der ersten Auflage. Die Abschnitte über die chemische und physikalische Prüfung der Kunststoffe sind im wesentlichen die gleichen geblieben. Das inhaltsreiche, auch drucktechnisch gut ausgestattete Werk ist dem Studierenden wie der Fachindustrie nach wie vor auf das Beste zu empfehlen.

W. GOTTWALD.

J. LANKER: *Thermoplastische und härtbare synthetische Kunststoffe*. 55 Seiten. Rascher Verlag, Zürich 1954. Preis DM 3,80.

Das Heft vermittelt einen Überblick über den chemischen Aufbau, die Herstellung und die Eigenschaften der synthetischen Werkstoffe, behandelt die Arten der

¹ Besprechung der 1. Auflage vgl. diese Z. 138, 73 (1953).

Verarbeitung und Anwendung und weist schließlich auf die wirtschaftliche Bedeutung und die voraussichtliche weitere Entwicklung hin.

W. LANGENBECK: *Einführung in die organisch-technische Chemie*. Dritte, verbesserte und ergänzte Auflage. VII, 112 Seiten mit 43 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954. Preis kart. DM 6,—.

Von wichtigeren Änderungen gegenüber der 2. Auflage¹ sind die Einfügung der Fabrikation der Viscoseseide und des McCABE-THIELE-Diagramms zu erwähnen. Außerdem sind wieder zahlreiche kleinere Verbesserungen durchgeführt worden. Die rasche Aufeinanderfolge neuer Auflagen beweist die Nützlichkeit und steigende Beliebtheit des kleinen Werkes.

A. KURTENACKER.

Bei der Bestimmung der Verseifungszahlen, insbesondere von gefärbten Ölen ist nach A. MARÍN-GÓRRIZ und D. MARTÍN-GARCÍA² die potentiometrische an Stelle der visuellen Titration mit Farbstoffindikatoren zu empfehlen. Die Bestimmung eines Blindwertes fällt fort. Die Fehlergrenze liegt bei 0,5%. — Man verseift 0,1—0,5 g Öl mit 5 ml alkoholischer Kalilauge $\frac{1}{2}$ Std lang und spült die Seifenreste von der Wand des Kölbchens mit 2 ml Wasser herab. Dann erfolgt die potentiometrische Titration mit 0,5 n Salzsäure. Der 1. Äquivalenzpunkt entspricht der Neutralisation der überschüssigen Kalilauge. Nach Zugabe von 4 ml Benzol wird der 2. Äquivalenzpunkt bestimmt, der der Freisetzung der Fettsäuren entspricht. Aus der Differenz der Säureverbrauche bis zu den beiden Äquivalenzpunkten wird die Verseifungszahl berechnet.

IRMGARD SCHWEITZER.

Fettsäuren und Triglyceride in stark sauren Ölen kann man nach R. RIGAMONTI und V. RICCIO³ mit Hilfe der bekannten Harnstoffeinschlußverbindungen weitgehend voneinander trennen, da die geradkettigen freien Fettsäuren gegenüber den verzweigten Glyceriden in viel höherem Maße von Harnstoff eingeschlossen werden. Eine analytische Auswertung dieses verschiedenen Verhaltens teilen Verf. jedoch nicht mit.

F. NEUMANN.

Die Methode des Nachweises von Pferdefett in Rinder- und Schweinefett auf Grund des Gehaltes an Linol- und Linolensäure wurde von C. FRANZKE⁴ neu untersucht. In 40 Pferdefettproben wurden 11—25% Linolensäure und 2,5—8,3% Linolensäure gefunden, während Rinder- und Schweinefett 1—5% Linol- und unter 1% Linolensäure enthalten. Man mißt für den Nachweis von Pferdefett zweckmäßig die Extinktionen der alkaliisomierten Fettsäuren bei 234 m μ . Der Wert für $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ liegt für die isomierten Pferdefettsäuren bei etwa 200, für die Rinderfettsäuren bei 20 und für die Schweinefettsäuren bei 30. Bei der früher verwendeten Wellenlänge 268 m μ sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Fettsäuren geringer.

A. KURTENACKER.

Für den papierchromatographischen Nachweis von Glycerin und Glykolen in Tabak geben K. G. BERGNER und H. SPERLICH⁵ folgende Arbeitsvorschrift: Im Durchflußextraktor werden 10 g feingeschnittener, lufttrockener Tabak 30 min lang mit 50—100 ml Äther extrahiert. Man verdampft den Extrakt bei höchstens 40—45° C zur Trockne, worauf der Rückstand mit einem Glasstab in 2 ml Methanol

¹ Vgl. diese Z. **137**, 373 (1952/53).

² An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **48**, 385—392 (1952). Inst. „Leonardo Torres Quevedo“ und „A. de G. Rocasolano“, C.S.I.C., Madrid.

³ Fette u. Seifen **54**, 193—197 (1952). Turin.

⁴ Fette u. Seifen **55**, 837—839 (1953). Humboldt-Univ., Berlin.

⁵ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 388—395 (1953). Chem. Lds.-Unters.-Anst., Stuttgart.

verrieben wird. Vom Unlöslichen filtriert man durch ein methanolfeuchtes Filter ab, wäscht mit 0,5 ml Methanol nach und dampft das Filtrat bei 65° C ein. Der Rückstand wird in 0,1 ml Äthanol gelöst, davon ein Tropfen (2–3 μ l) nach dem bereits beschriebenen Verfahren¹ chromatographiert.

H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von größeren Mengen Glycerin (etwa 0,5 g) in Gärlösungen benutzt A. F. WILLIAMS² die Isolierung des Glycerins durch Chromatographie, seine Oxydation mit Natriummetaperjodat zu Ameisensäure und deren Titration mit Natronlauge nach J. W. ERSKINE u. Mitarb.³. Da an reiner Cellulose (Papier) keine ausreichende Trennung des Glycerins von den beispielsweise in Melasse noch vorhandenen Zuckern, die ebenfalls mit Perjodat reagieren, stattfindet, benutzt der Verf. *Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel*. Um zu verhindern, daß andere Gärprodukte Glycerin in der Lösung zurückhalten und seine Adsorption erschweren, mußte der Gärlösung und auch dem Elutionsmittel etwas Essigsäure zugesetzt werden. – *Ausführung*. Man füllt in ein Rohr grobes Cellulosepulver (2,5 g) als Träger für das Aluminiumoxyd (5 g). Von der Analysenprobe, z. B. einem Melasse-Sulfitgäransatz mit 12% Glycerin, mißt man ein bis zu 0,5 g Glycerin enthaltendes Volumen, das etwa 3 ml Wasser enthalten soll, ab, fügt 0,5 g Natriumsulfit, 1 g Natriumacetat (durch beide Salze haften Zucker und Verunreinigungen fester auf dem Adsorbens) und 0,1 ml Essigsäure hinzu, mischt das Ganze unter 15 g Aluminiumoxyd und überführt es in die Säule. Das Glycerin eluiert man daraus mit 250 ml Aceton, das 5 Vol% Wasser und 0,05 Vol% Eisessig enthält.

F. NEUMANN.

Zur Schnellanalyse der Fällungslösung für Viscose empfiehlt K. UENO⁴ die *Anwendung komplexometrischer Titrationsmethoden*. Die hauptsächlichsten anorganischen Komponenten der Fällungslösung sind H_2SO_4 , Na_2SO_4 , ZnSO_4 und die Härte des Wassers. Man titriert Schwefelsäure mit Natronlauge, Zink nach SCHWARZENBACH⁵ und Sulfat nach der von MUNGER⁶ modifizierten Methode von SCHWARZENBACH. Um die Härte auch nach diesem Verfahren zu bestimmen, muß erst das Zink, am besten mit ammoniakalischer Natriumsulfitlösung, ausgefällt werden. Zur Analyse werden 5 ml der Probe im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt und in 50 ml wird die freie Säure mit 0,1 n Natronlauge titriert. Ein zweiter Teil von 50 ml wird dann mit der gleichen Menge NaOH-Lösung neutralisiert und 1 ml einer Pufferlösung, welche in 1 Liter 67,5 g NH_4Cl und 570 ml konz. NH_3 enthält, hinzugegeben. Nach Zusatz von 5 Tr. Indicatorlösung (0,5 g Eriochromschwarz T und 4,5 g Hydroxylammoniumchlorid mit Methanol zu 100 ml gelöst) wird mit 0,02 n Versenatlösung bis zum Umschlag von weinrot nach blau titriert. Da dabei nicht nur Zink, sondern auch Ca und Mg mit erfaßt werden, gibt man zu einem dritten Teil von 100 ml 5 ml einer ammoniakalischen Na_2S -Lösung, die man aus 50 ml von 10%igem NH_3 und 50 ml einer 5%igen Na_2S -Lösung erhalten hat. Nach gutem Durchschütteln wird filtriert und in 50 ml des Filtrats werden nach der oben beschriebenen Methode Ca und Mg mit Versenatlösung bestimmt. Zur Ermittlung von

¹ BERGNER, K. G., u. H. SPERLICH: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 253 (1953); vgl. diese Z. **143**, 371 (1954).

² Nature (London) **171**, 655 (1953). Imperial Chem. Ind., Ltd., Stevenston, Ayrshire (England).

³ Analyst (London) im Druck.

⁴ Analyt. Chemistry **24**, 1363–1364 (1952). Dojindo & Co., Kumamotoshi (Japan).

⁵ BIEDERMANN, W., und G. SCHWARZENBACH: Chimia **2**, 56 (1948); Helv. chim. Acta **31**, 678 (1948).

⁶ MUNGER, J. R., R. W. NIPPLER und R. S. INGOLS: Analyt. Chemistry **22**, 1455 (1950); vgl. diese Z. **134**, 392 (1951/52).

Sulfat werden 2 ml auf etwa 50 ml verdünnt, zum Sieden erhitzt und mit 10—20 ml einer 0,02 n BaCl_2 -Lösung gefällt. Man verfährt dann weiter wie bei MÜNGER und Mitarb. angegeben. G. DENK.

Die titrimetrische Bestimmung von Pyrophosphat in Waschmitteln wird von W. DEWALD und H. SCHMIDT¹ nach der von ihnen verbesserten BRITSKE-DRAGUNOWSchen Vorschrift durchgeführt². Die zu untersuchende Substanz (Waschmittel-extraktionsrückstand) muß dabei frei sein von Tripolyphosphat und Phosphatgläsern, einschließlich des sogenannten Natriumhexametaphosphates. Natrium-trimetaphosphat, KURROLSches Salz und kleine Mengen Orthophosphat beeinträchtigen die Genauigkeit nicht. Beträgt der Anteil an Orthophosphat an der Gesamtphosphatmenge über 15%, so werden etwas zu hohe, größenordnungsmäßig jedoch noch richtige Werte gefunden; der Korrekturfaktor (siehe unten) findet in diesem Falle keine Anwendung. NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Natriumperborat, -percarbonat und -silicat stören nicht, nur muß in Gegenwart von Silicaten mit der Einstellung des pH -Wertes auf 3,8 solange gewartet werden, bis keine nachträgliche pH -Änderung mehr stattfindet. Größere Mengen Natriummetasilicat und MgSO_4 verursachen etwas zu niedrige Werte. Da Waschmittel meistens Substanzen enthalten, die aktiven Sauerstoff abspalten, muß bei Verwendung der Chinhydron-Elektrode ungefähr 1 g Chinhydron zugesetzt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Eine angemessene Menge des Waschmittelextraktionsrückstandes (der Verbrauch an Natronlauge soll 10—40 ml betragen) wird in einem 250 ml-Becherglas in 100 ml dest. Wasser gelöst. Man stellt das Glas auf die Titrationsanordnung und gibt unter Rühren n Salzsäure bzw. 0,1 n Natronlauge zu, bis der pH -Wert 3,80 beträgt und sich nicht mehr ändert. Nach Zugabe von 70 ml ebenfalls auf pH 3,80 eingestellter 12,5% iger $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -Lösung wird etwa 2 min gerührt und dann langsam mit 0,1 n Natronlauge auf pH 3,80 zurücktitriert. Den Natronlaugeverbrauch multipliziert man mit dem vom Schaubild abgelesenen Korrekturfaktor (etwa 1,03 bei 10 ml, 1,01 bei 40 ml 0,1 n Natronlaugeverbrauch). 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht dann 13,23 mg $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. — In einer zweiten Mitteilung³ stellen die Verf. fest, daß die gravimetrische Pyrophosphatbestimmung (als $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) nach BELL keine genauen, aber doch größenordnungsmäßig richtige Werte liefert, wenn das Gewichtsverhältnis $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ zu $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ den Wert 1 : 9 bzw. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$: Phosphatglas den Wert 1 : 20 nicht unterschreitet. Kaliummetaphosphat darf nicht anwesend sein, Orthophosphat stört in keiner Weise. — Die Einwaage des zu untersuchenden Waschmittelextraktionsrückstandes wird so gewählt, daß 100—250 mg $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vorhanden sind. Nach Lösen in 100 ml dest. Wasser wird auf pH 3,8 eingestellt, wobei sich die Substanz nicht unbedingt klar lösen muß. Nach Zusatz von 70 ml Zinksulfatlösung wird 2 min gerührt und dann mit 0,1 n Natronlauge auf pH 3,8 zurücktitriert. Man nimmt das Becherglas aus der Titrationsapparatur heraus, spült die Elektroden mit dest. Wasser ab und läßt 12 Std (am besten über Nacht) stehen. Anschließend wird filtriert, der Niederschlag quantitativ auf das Filter gebracht und 3 mal mit dest. Wasser ausgewaschen. Man löst dann den Niederschlag mit n Salzsäure vom Filter in ein 400 ml Becherglas und wäscht mit dest. Wasser nach (bis zu einem Volumen von etwa 300 ml). Ein etwa im Filter verbleibender Rückstand wird verworfen. Nach Zusatz von 25 ml Zinksulfatlösung bringt man den pH -Wert rasch auf 3,8 zurück und filtriert nach 4—5 Std. Der Niederschlag wird mit dest. Wasser ausgewaschen, verascht, bei 900° C geglüht und als $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgewogen. Die Elektroden der pH -Meßapparatur sind nach jeder Benutzung mit verdünnter Salzsäure abzuspolen.

H. SCHMIDT.

¹ Fette u. Seifen **54**, 679—681 (1952). Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

² Diese Z. **134**, 17 (1951).

³ SCHMIDT, H., u. W. DEWALD: Fette u. Seifen **55**, 19—20 (1953).

Die Schwefelbestimmung in Kohle mittels der ESCHKA-Mischung läßt sich nach M. BATES¹ technisch vereinfachen. Man schüttelt in einem größeren Wägegläschen die Einwaage mit etwas ESCHKA-Mischung, überführt in einen Porzellantiegel, dessen Boden und Wandungen von ihr bedeckt sind und spült das Gemisch mit weiterer ESCHKA-Mischung heraus. Aus dem Tiegel ist später das Verbrennungsgemisch fast ohne Nachspülen entfernbar.

H. FREYTAG.

Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen, wie sie bei der *Hydrierungsspaltung von wasserlöslichen Polycarbonsäuren aus oxydierten bituminösen Kohlen* entstehen, trennen J. ENTEL, C. H. RUOF und H. C. HOWARD² durch Chromatographie. Zur *Trennung der Phthalane* von den aromatischen und den gesättigten Kohlenwasserstoffen eignet sich am besten *Bentonit*. Hinterher kann man dann die aromatischen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen mit *Silicagel* trennen. Man löst z. B. 5 ml des zu untersuchenden Substanzgemisches in 50 ml Pentan, gibt die Lösung tropfenweise auf eine mit dem Adsorptionsmittel beschickte Säule von 2,2 · 50 cm, eluiert mit reinem Pentan und ermittelt von den zahlreichen Fraktionen den Brechungsindex, der zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung der Bestandteile dient. Auf diese Weise ließen sich in Modellversuchen mit *Bentonit Indan von Phthalan*, *Inden von Hexahydrophthalan* sowie *cis-Hexahydroindan* und *Indan von Phthalan*, mit *Silicagel cis-Hexahydroindan von Indan* deutlich trennen. Die einzelnen Verbindungen wurden zu 95—103% wiedergefunden.

F. NEUMANN.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur. H. P. KAUFMANN: *Arzneimittel-Synthese*. VII, 834 Seiten mit 26 Abbildungen und einer Tafel. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953. Ladenpreis geb. DM 87.—.

Das vorliegende, aus Vorlesungen des Verf. entstandene Werk gibt einen umfassenden Überblick über die synthetischen Arzneimittel. Bei der Behandlung des Stoffes wird naturgemäß der Chemismus der Synthesen in den Vordergrund gestellt, doch werden stets auch die Zusammenhänge zwischen dem chemischen Aufbau und der pharmakologischen Wirkung mit berücksichtigt. Obwohl das Werk zunächst als Lehrbuch für den Studierenden der Pharmazie bestimmt ist, kann es auch dem einschlägig interessierten Chemiker als Nachschlagewerk warm empfohlen werden.

A. KURTENACKER.

Anwendung der Polarographie bei der Analyse pharmazeutischer Präparate. In den Jahren 1951 und 1952 bekannt gewordene Arbeiten über diese Anwendung wurden von P. ZUMAN³ zusammengefaßt referiert (117 Literaturzitate). Es sind nicht allein solche Arbeiten zitiert, die sich mit der Prüfung auf Reinheit der Proben (z. B. des Peroxydgehalts in Äthern, des Folsäuregehalts in Vitamin B₁₂) befassen, als vor allem solche über Bestimmungsmethoden der in Präparaten wirksamen Komponenten, seien es nun anorganische (Au, Fe, Zn, Bi), seien es organische Substanzen (wie z. B. die Vitamine, Hormone, Herzglucoside, verschiedene Alkaloide, Antibiotica oder das Nicotinsäurehydrazid, Barbitursäure und verwandte Sub-

¹ Chemist-Analyst **42**, 100 (1953). Dominion Coal Co., Glace Bay, Nova Scotia (Canada).

² Analyt. Chemistry **25**, 616—618 (1953). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa. (USA).

³ Pharmazie **8**, 903—909 (1953). Polarogr. Inst., Akad. Wiss., Prag.

stanzen) oder sei es, um einige Einzelbeispiele zu nennen, die Bestimmung von Phenylquecksilberverbindungen, jodierten Derivaten, Flavonderivaten, von Saccharin, p-Nitrodiphenyläthern, Neoprontosil oder Sulfamiden. Auch verschiedene polarometrische Bestimmungsverfahren sind zitiert.

K. CRUSE.

Bestimmung von Arzneimitteln in nicht wäßrigen Lösungen. J.-A. GAUTIER und F. PELLERIN¹ berichten über die *Bestimmung von Heilmitteln durch Titration mit Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure*. — *Ausführung.* Man gibt zu 900 ml Eisessig allmählich unter Schütteln 15,5 g 65%ige Überchlorsäure, dann die berechnete Menge Essigsäureanhydrid, um das eingebrachte Wasser zu binden (34—35 g) und füllt mit Eisessig zum Liter auf. Die Einstellung der Lösung, die erst nach 48 Std erfolgen soll, kann gegen Soda, saures Kaliumphthalat oder Kaliumhydrogencarbonat erfolgen. Als Indicatoren können verwendet werden: eine 1%ige Lösung von Methylviolett, eine gesättigte Lösung von Tropäolin 00, eine 1%ige Lösung von Xanthhydrol oder eine 0,5%ige Lösung von Thymolblau, jeweils in Eisessig. Es empfiehlt sich, vor der Titration die Lösungen zu prüfen. Wenn sie genügend wasserfrei sind, muß der Indicator, in Eisessig gelöst, mit zwei kleinen Tropfen der Überchlorsäure umschlagen. — Zur Analyse löst man etwa 1 mg-Äquivalent gegebenenfalls unter gelindem Erwärmen in 10 ml Eisessig, gibt nach dem Abkühlen 2 Tropfen der Indicatorlösung hinzu und titriert. Es wurden so mit guter Genauigkeit bestimmt: *Papaverin, Hyoscyamin, Atropin, Codein, Chinin, Procain, Strychnin, Chinidin, Eserin, Ephedrin und Antipyrin*. Ein Teil dieser Basen ist zwar noch so stark, daß sie auch in wäßriger Lösung titriert werden könnten, doch ist dies wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht mehr möglich. Eserin verhält sich gegen Tropäolin wie eine einsäurige, gegen Methylviolett wie eine zweisäurige Base. Andere, darunter Coffein konnten dagegen nicht bestimmt werden. — *Zur Titration von Sulfonamiden* löst man die Substanz in Eisessig, gibt 10 ml 0,1 n essigsäure Überchlorsäure und 0,5 ml einer 2%igen essigsäuren Lösung von Bromphenolblau hinzu und titriert mit einer 0,1 n Lösung von Äthylendiamin in Eisessig zurück. Die therapeutisch wichtigen Sulfonamide *Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfaguandin und Sulfadiazin* konnten so mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. — Schließlich ist es noch möglich, die Natriumsalze einiger organischer Säuren und sogar ein Salz einer organischen Säure mit einem Alkaloid, nämlich das Salicylat von Eserin, zu titrieren.

G. DENK.

Über die Prüfungsmethoden homöopathischer Tinkturen aus *Collinsonia canadensis* und *Colocynthis* berichtet H. SCHINDLER². Zur Bestimmung des Colocynthins in Extr. Colocynthidis empfiehlt der Verf. das Verfahren von P. RÓZSA³. Die Einzelheiten mögen im Original nachgelesen werden.

H. SPERLICH.

Die colorimetrischen Methoden zur Bestimmung von Digitoxin und zur Wertbestimmung von Digitalispräparaten werden von J. M. ROWSON⁴ diskutiert. Verf. prüfte die Verfahren nach, bei denen als Reagens alkalische Lösungen von Pikrinsäure, m-Dinitrobenzol, 3, 5-Dinitrobenzoesäure sowie das KELLER-KILIANI-Reagens benutzt werden. Dabei wurde festgestellt, daß alkalische Pikrinsäurelösungen mit Äthanol Färbungen gibt, so daß bei quantitativen Bestimmungen mit diesem Reagens der Einfluß des Äthanolgehalts der Probelösungen durch Leerbestimmungen mit gleichem Äthanolgehalt kompensiert werden muß. Verf. empfiehlt, als

¹ Ann. pharmac. franç. 10, 401—407 (1952). Faculté de Pharmacie, Paris.

² Arzneimittel-Forsch. 3, 142—144 (1953). Fa. Dr. W. Schwabe, Karlsruhe.

³ Ber. ung. pharmaz. Ges. 4, 196 (1928); Chem. Zbl. 1928 II, 701.

⁴ J. Pharmacy Pharmacol. 4, 814—830 (1952). Museum Pharm. Soc., Hampstead (England).

Reagens 3, 5-Dinitrobenzoesäure und zur Entfärbung von Digitalistinkturen basisches Bleiacetat an Stelle von neutralem Bleiacetat zu verwenden.

Die Wertbestimmung von 10 Proben *Digitalis purpurea* nach diesem Verfahren ergab, wie J. M. ROWSON und F. J. DYER¹ berichten, in 9 Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen des biologischen Tests. H. SPERLICH.

Zur papierchromatographischen Trennung der Digitalisglucoside verwendeten G. VASTAGH und J. TIZSON² die Papiere Macherey-Nagel 214 oder Schleicher-Schüll 1574, für welche sich als Lösungsmittel Gemische von Äthylacetat-Chloroform-Wasser in den Vol.-Verhältnissen 10:8:5 (für das M.-N.-Papier) bzw. 10:10:5 (für das Sch.-Sch.-Papier) als brauchbar erwiesen. Zum Sichtbarmachen der Flecken dienten die Verfahren von A. B. SVENDSEN und K. B. JENSEN³ (Fluoreszenz bei 2 min langem Erhitzen mit Trichloressigsäure auf 100 °C) sowie D. LAWDAY⁴ (Behandeln mit SnCl_4 -Lösung in CHCl_3). Um die Eigenfluoreszenz des Papiers zu beseitigen, wurde es mit wäbriger Phenollösung besprengt und einige Minuten auf 80 °C erhitzt. Die R_F -Werte von Digitoxin, Gitoxin und Digilanid wurden bestimmt wegen der schwierigen Reproduzierbarkeit war es aber vorteilhafter, eine Standardlösung mitlaufen zu lassen. Das Verfahren konnte zur Prüfung von Digitalispräparaten (Injektionen, Solutionen) gut verwendet werden. Digitoxin und Gitoxin wandern in der Nähe der Lösungsmittelfront, die genuinen Glucoside bleiben in der Nähe der Startlinie. Von den drei Komponenten des Digitalids konnte A mit einem Gemisch Dioxan-Chloroform-Wasser (10:3:3) gut abgetrennt werden, B und C bleiben aber beisammen. Die im Papier aufgesaugte Substanz kann mit Methanol ziemlich gut wieder herausgelöst werden. J. PLANK.

Mit der Polarographie herzwirksamer Glucoside (mit einem Fünferlactonring und einer Aldehydgruppe) beschäftigten sich P. ZUMAN und F. ŠTANAVÝ⁵, wobei sie sich der vom ersten Autor für Aceton ausgearbeiteten Methode⁶ bedienten. Untersucht wurden *Strophanthidin*, *Cymarín*, *K-Strophanthin-β*, *K-Strophantosid*, *g-Strophanthin*, *Convallatoxin* und *Gitoxin*. *Strophanthidin*, *Cymarín*, *K-Strophanthin-β*, *K-Strophantosid* und *Convallatoxin* zeigen in gepufferten Lösungen von pH 5 Reduktionsstufen (Aldehydgruppe). Diese sind von der Konzentration unabhängig. In 0,1 m LiOH-Lösung sind die Stufen höher, aber auch hier ändern sie sich nicht mit der Konzentration. Im allgemeinen wurden 2 Stufen festgestellt, nur in Lösungen von *K-Strophantosid* und *Strophanthidin* wurde eine einzige, niedrigere, Stufe bei $-1,7$ V beobachtet. Die Glucoside ohne Aldehydgruppen (*g-Strophanthin* und *Gitoxin*) zeigen weder in Borat- noch im BRITTON-ROBINSON-Puffer polarographische Aktivität. Bei *Strophanthidin* waren in Glycineinlösungen Reduktionsstufen sichtbar, entsprechend dem Kondensationsprodukt mit der Bindung $>C=N-$. Die Höhen dieser Stufen sind linearproportional der Konzentration. Sie verringern sich mit abnehmender Glycinkonzentration. Zur polarographischen Bestimmung werden die fraglichen Glucoside in 50 Vol% igem Äthanol (0,2–2,0 mg/ml) gelöst. 1 ml dieser Lösung wird mit 5 ml 2 m Glycineinlösung in 1 m Natronlauge vermischt

¹ J. Pharmacy Pharmacol 4, 831–843 (1952).

² Magyar Kémiai Folyóirat 59, 225–228 (1953) [Ungarisch]. Landes-Hygien. Inst., Budapest.

³ Pharm. Acta Helvetiae 25, 241 (1950).

⁴ Nature (London) 170, 415 (1952).

⁵ Chem. Listy 46, 393–396 (1952) [Tschechisch]. Zentrale polarogr. Anstalt, Prag u. Univ. Olmütz.

⁶ ZUMAN, P.: Nature (London) 165, 485 (1950); Collect. czechoslov. chem. Commun. 15, 853 (1950).

und nach Entfernung des Sauerstoffs polarographiert. Die Auswertung erfolgt mittels Eichkurve, die man am besten mit Convallatoxin aufstellt. H. FREYTAG.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Rutin in den Blütenkeimen von *Sophora japonica*, L. wurde von K. IMAI und K. FURUYA¹ ausgearbeitet. Hierzu wurden die Keimlinge mit 99%igem Methanol in einer Spezialapparatur extrahiert, dann zur Entfernung von Quercetin mit Äther behandelt. Zu 2 ml der methanolischen Lösung werden 3 ml einer 0,1 m wäßrigen Lösung von Aluminiumchlorid und 5 ml einer m wäßrigen Lösung von Kaliumacetat zugegeben. Dann wird 2 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen und die Absorption (y) der Rutin-Aluminiumkomplexverbindung photoelektrisch im Colorimeter mit Filter S 47 gemessen. Der Prozentgehalt an Rutin (x) ist mit einer Genauigkeit von 95% zu errechnen aus der Gleichung: $x = (0,0612y - 0,00072) \cdot 0,00049$. E. BAERTICH.

Für den papierchromatographischen Nachweis von Cholin, Vitamin B₁, Vitamin B₂, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid in Arzneikombinationspräparaten eignet sich nach A. HEYNDRIX² als Lösungsmittel ein Gemisch von n-Propanol und 0,1 n Salzsäure (2:1). Die Lokalisierung der einzelnen Bestandteile geschieht mittels folgender Sprühreagenzien: 1. Vitamin B₁: 5% Kaliumhexacyanoferrat(III) in 2n NaOH-Lösung (frisch bereitet); im UV.-Licht entsteht grüne Fluoreszenz; $E = 0,5 \mu\text{g}$ Thiamin. 2. Vitamin B₂: 0,05 n NaOH-Lösung; im UV.-Licht tritt gelbe Fluoreszenz ein; $E = 0,1 \mu\text{g}$ Riboflavin. 3. Nicotinsäure: 0,7%ige 2,4-Dinitrochlorbenzollösung in Äthanol; nach dem Besprühen und Trocknen wird bei 100° C erhitzt, bis das Papier gelb wird, dann besprüht man mit einer 0,7%igen alkoholischen KOH-Lösung; nach einigen Stunden erscheinen gelbbraune Flecke; $E = 10 \mu\text{g}$ Nicotinsäure. 4. Nicotinsäureamid: 0,7%ige 2,4-Dinitrochlorbenzollösung in Äthanol; nach dem Besprühen wird auf 100° C erhitzt, wodurch innerhalb 1 Std intensiv purpurfarbene Flecke erscheinen; $E = 5 \mu\text{g}$ Nicotinsäureamid. 5. Cholin(-hydrochlorid): Aufeinanderfolgendes Besprühen mit frisch bereiteter 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(II)- und 0,5%iger Kobaltchloridlösung, wobei in wenigen Sekunden grüne Flecke erscheinen; $E = 10 \mu\text{g}$ Cholin. — R_f -Werte: Vitamin B₁ 0,51; Vitamin B₂ 0,39; Nicotinsäure 0,62; Nicotinsäureamid 0,44; Cholin 0,59. — Verf. gibt ferner eine Vorschrift für die Darstellung von radioaktivem Cholinacetat an.

H. SPERLICH.

Über qualitative und quantitative Methoden zur Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) berichtet P. G. W. SCOTT³. Die Reaktionen für den Nachweis beruhen einerseits auf der bekannten Reduktionseigenschaft der Hydrazinseitenkette und andererseits auf charakteristischen Reaktionen des Pyridinkernes. Es werden eine Reihe von Farbreaktionen besprochen. Für die quantitative Bestimmung werden zwei colorimetrische Reaktionen beschrieben, von denen die eine auf der Umsetzung mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und die andere auf der mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd beruht (s. u.). Weiterhin werden UV-spektrophotometrische, sowie polarographische Methoden im einzelnen angeführt. Für die Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid in Tabletten eignen sich die beiden letztgenannten, sowie die mit Chlornitrobenzol. Als Titrationmethode wird in Anlehnung an Arbeiten von T. CANBÄCK⁴ die Titration mit Jod in alkalischer Lösung vorgeschlagen. Bei Vorhandensein von Fremdstoffen welche die Jodtitration stören, empfiehlt der

¹ J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1560—1564 (1952) [Japanisch], (nach engl. Zusass. ref.) Sankyo Co., Ltd., Tokyo.

² J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 680—681 (1953). Univ. Gent (Belgien).

³ J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 681—686 (1952). May and Baker, Ltd., London.

⁴ J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 407 (1952); vgl. diese Z. **139**, 397 (1953).

Verf. entweder eine acidimetrische Titration in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel mittels Perchlorsäure, oder die Titration mit Natriumnitritlösung. Bei der ersten Methode wird ein Überschuß von Perchlorsäure in Eisessig zu der Lösung von INH in einer Mischung aus gleichen Teilen von Monochlorbenzol und Eisessig zugegeben, sodann der Perchlorsäureüberschuß potentiometrisch mit einer Standardlösung von Pyridin in Monochlorbenzol zurücktitriert. Es werden Glas- und Silber/Chlorsilber-elektroden benutzt und der Endpunkt der Titration wird graphisch ermittelt. Bei vier Titrationen von reinem kristallisiertem Isonicotinsäurehydrazid wurde statt des theoretischen Wertes 0,006857 g der Gehalt 0,007114 g $C_6H_7ON_3$ gefunden (Fehlerbreite 1,5%). Bei der Bestimmung mit Natriumnitrit wird die Lösung von Isonicotinsäurehydrazid in verdünnter Salzsäure mit 0,05 m $NaNO_2$ -Lösung unter Zugabe von Stärke als Indicator titriert. Hier ergab sich ein Maximalfehler von 1% und ein INH-Wert von 0,006553 g $C_6H_7ON_3$. — *Bestimmung mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol*. Man löst eine etwa 0,06 g INH enthaltende Menge Tabletten in Alkohol zu 100 ml, verdünnt davon 5 ml nochmals mit Alkohol zu 100 ml, nimmt davon wieder 5 ml, versetzt mit 0,1 g Borax und 5 ml 5% iger alkoholischer Reagenslösung, erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt, fügt 25 ml Methanol zu, filtriert und mißt bei 530 m μ . Die Eichkurve ist keine Gerade. — *Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd*. Man erhitzt 0,1 g INH mit 20 ml 5 n Natronlauge oder 10 ml 20 n Schwefelsäure, kocht 15 min, kühlt, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und verdünnt davon 5 ml wieder auf 100 ml. 20 ml dieser Lösung versetzt man mit 5 ml Reagenslösung (0,4 g in einem Gemisch von 20 ml abs. Äthanol und 2 ml Salzsäure), läßt 10 min stehen, verdünnt auf 50 ml und mißt mit Filter Ilford 60. Die Eichkurve ist gekrümmt.

E. BAERTICH.

Die Tuberculostatica p-Aminosalicylsäure (PAS) und Isonicotinsäurehydrazid (INH), die oft gemeinsam therapeutisch zur Anwendung kommen, lassen sich nach W. SMOLAREK und G. DLUGOSCH¹ vorzüglich durch *Elektrophorese* mit Veronal-Veronalnatrium-Natriumchloridpufferlösung (pH 8,5) der Ionenstärke 0,08 bei 110 V trennen. Die Pherogramme werden mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50% iger Essigsäure durch Besprühen gefärbt: PAS liefert ockerfarbene, INH bräunliche Flecken. Im Vergleich zu Badional mit der angenommenen Wanderungsgeschwindigkeit 1,00 beträgt die des INH nur 0,05, die des PAS 1,18. Nach dem gleichen Verfahren läßt sich INH auch von den meisten Sulfonamiden trennen.

K. CRUSE.

Ein papierchromatographisches Verfahren zur Identifizierung und zur quantitativen Trennung einiger Lokalanästhetica (Anästhesin, Novocain, Larocain) sowie zur Bestimmung von p-Aminobenzoesäure neben Novocain wird von G. WAGNER² beschrieben. Die Gemische dieser Verbindungen werden zunächst papierchromatographisch mit einem sauren bzw. ammoniakalischen Lösungsmittel, z. B. 15 ml n-Butanol, 7,5 ml 25% iger Salzsäure, 13,5 ml H_2O oder 50 ml n-Butanol, 25 ml 10% igem Ammoniak, getrennt. Dann werden die getrennten Verbindungen mit Methanol eluiert, diazotiert und mit Thymol gekuppelt, worauf die entstandenen Azofarbstoffe colorimetrisch bestimmt werden³.

H. SPERLICH.

Percain und Nupercain, sowie die identischen Anästhetica Dibucain, Cinchocain, Cineain und Soveain, sind als Chinolinderivate polarographisch aktiv und können

¹ Naturwissenschaften **41**, 18 (1954). Städt. Krankenanst. II, Braunschweig.

² Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **286**, 232–241 (1953). Univ. Greifswald.

³ Vgl. auch G. WAGNER, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **285**, 409 (1952); vgl. diese Z. **140**, 207 (1953).

daher nach Angabe von G. DUŠINSKÝ¹ in folgender Weise *polarographiert* werden. 5—150 mg% enthaltende wäßrige Lösungen werden mit BRITTON-ROBINSON-Pufferlösung oder mit Borax-Phosphatpufferlösung im Verhältnis 1:1 gemischt, so daß der p_H -Wert zwischen 5 und 7,5 liegt. Es wird mit Stickstoff behandelt und von —0,60 V gegen die gesättigte Kalomelektrode beginnend polarographiert ($m = 2,08 \text{ mg sec}^{-1}$, $t = 3,30 \text{ sec}$, 60 cm Hg-Säule, Gefäße nach KALOUSEK). Das Halbstufenpotential des Percains liegt bei —1,00 und —1,06 V, die Stufenhöhe ist der Konzentration linear proportional. Andere Lokalanästhetica wie Larocain, Pantocain, Intercaïn und Novocain in 6—22-fachem Überschuß stören die Analyse nicht. Die Gegenwart einer mehrfachen Maximaldosis Adrenalin stört ebenfalls nicht.

K. CRUSE.

Zum Nachweis von Chlorogensäure (I) und Kaffeesäure (II) in Weißdorn benutzte U. FIEDLER² die *Papierchromatographie*. Die besten Trennungen werden mit den Lösungsmittelsystemen: 1. Essigester-Ameisensäure-Wasser (10:2:5), 2. 15% ige Essigsäure, 3. phenolgesättigtes Wasser erzielt. Die Lokalisierung der Flecke erfolgt auf Grund ihrer blauen Fluoreszenz im UV-Licht sowie mit folgenden Sprühreagenzien: 1. 1% ige alkoholische Aluminiumchlorid- oder -sulfatlösung. Im UV-Licht fluorescieren I und II leuchtend blau, Flavone gelb. 2. 10% ige Bleiacetatlösung. I und II fluorescieren grün bis grüngelb, Flavone, Flavonole und ihre Derivate leuchtend gelb bis orange, Äsculin blau.

H. SPERLICH.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung der Oxyhämoglobinsättigung und des Sauerstoffgehalts im Blut verwenden A. ROOS und J. A. RICH³ die Messung bei 505 und 600 $m\mu$ im Beckman-Spektrophotometer mit einer Spaltbreite von 0,1—0,2 mm. Die wirksame Bandbreite ist bei Verwendung der blauempfindlichen Zellen 2—3 $m\mu$. Die Küvetten sollen 1 mm Schichtdicke haben, d. h. 10 mm-Küvetten erhalten einen Glaseinsatz von 9 mm. Durch Verwendung des empfindlichen Spektrophotometers ist es nicht nötig, Küvetten mit extrem dünnen Schichtdicken zu verwenden. Das Blut wird unter Ausschluß von Luft gesammelt und mit einer alkalischen Saponinlösung (21,12 g Borsäure — 13,65 g NaOH auf 1 l gelöst und bei Gebrauch 5% Saponin darin aufgelöst) (p_H 10,82) hämolysiert. Die Lösung muß vorher entgast sein. Das Blut wird mit dieser Lösung im Verhältnis 2 Teile zu 1 Teil Lösung gemischt und die Extinktion bei 505 und 600 $m\mu$ gemessen. Da das Verhältnis der Extinktion von der Sauerstoffsättigung abhängt, kann diese nach folgender Formel berechnet werden:

$$\text{Prozent Sättigung} = (K_1 - \frac{OD_{600}}{OD_{505}} \times K_2) \times 100; (OD = \text{optische Dichte}).$$

K_1 wurde zu 1,365, K_2 zu 2,36 bestimmt. Die Konstanten sollen aber kontrolliert werden. Die Extinktion bei 505 $m\mu$ wurde für Hämoglobin (Hb) zu 5,60 bestimmt. $E_{600 \text{ Hb}} = 3,24$, $E_{600 \text{ HbO}_2} = 0,864$. Bei 24 Blutproben mit 30—100% Sättigung wurde gegenüber der manometrischen Methode nur eine Differenz von 0,5 Vol.% gefunden.

K. HINSBERG.

Zur photometrischen Bestimmung von Citronensäure in biologischen Flüssigkeiten (Heparin-Gesamtblut, Serum, Plasma, Gewebehomogenisate, Harn) die nach der Standard-Wolframsäuretechnik vorbereitet oder, wie Harn, durch An-

¹ Pharmazie 9, 27—29 (1954). Inst. Arzneimittelkontr., Bratislava (ČSR).

² Arzneimittel-Forsch. 4, 41—45 (1954). Fa. Dr. Willmar Schwabe, Karlsruhe.

³ J. Lab. clin. Med. 40, 431—435 (1952). Univ. Washington, School Med. (USA).

säuern und leichtes Kochen entweißt und filtriert werden, vereinfachen R. H. ETINGER, L. R. GOLDBAUM und L. H. SMITH jr.¹ die Methode, die auf der Reaktion von Pentabromaceton mit alkalischem Pyridin beruht. Die zu prüfenden Lösungen verdünnt man zuerst mit Wasser auf einen Citronensäuregehalt von 0,5–10 $\mu\text{g/ml}$. Dem folgenden Verfahren unterwirft man gleichzeitig 4,00 ml einer Citronensäure-Standardlösung (100 mg, wasserfrei, in 100 ml n Schwefelsäure), die stets frisch 1:200 mit Wasser verdünnt wird und deren Konzentration einem Blutspiegel von 50 μg bei einer 1:10-Verdünnung im Verlauf der Entweißung entspricht. 4,00 ml des eiweißfreien Filtrats vermischt man mit 1,00 ml 9 n Schwefelsäure und 0,25 ml Metaphosphorsäure (80,0 g in 200 ml Wasser), kühlt in Eiswasser auf 15° C oder tiefer und behält diese Temperatur während der Reaktionsdurchführung bei. Man fügt 0,5 ml 2 m Kaliumbromidlösung und 1,5 ml gesättigte Kaliumpermanganatlösung zu und rührt um. Nach 10 min entfärbt man durch tropfenweise Zugabe von 6%igem Wasserstoffperoxyd unter Umrühren (Überschuß vermeiden!). Dann versetzt man mit 6,00 ml Heptan, verschließt das Glas und schüttelt 1 min. Nach Abtrennung der Schichten pipettiert man 5 ml der Heptanlösung in eine (EVELYN-Makro-)Küvette, in der sich 2,00 ml 30%iger Kalilauge und 4,00 ml Pyridin (bidestilliertes, analysenreines Präparat) befinden. Die Küvette verschließt man mit einem mit Bleifolie versehenen Korken und schüttelt kräftig 30 sec lang, ohne daß die Flüssigkeit den Stopfen berührt. Hierauf stellt man die Küvette für 4 min in ein Wasserbad von 80° C zur Entwicklung der Rotfärbung der Pyridinschicht. Dann schüttelt man erneut und kühlt schnell im Eisbad ab. Das Gemisch zentrifugiert man zur völligen Trennung der Kalilauge-, Pyridin- und Heptanschichten mit 2000 U min 10 min lang. Die gefärbte Pyridinschicht photometriert man hinter einem 520 m μ -Filter gegen eine Reagensblindprobe. 2–40 μg Citronensäure werden mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ erfaßt.

H. FREYTAG.

Bei der chromatographischen Trennung der Cholinester verwendet man nach den Angaben von K.-B. AUGUSTINSSON und M. GRAHN² am besten eine Mischung von n-Butanol: Äthanol: Eisessig: Wasser (8: 2: 1: 3) bei 20° C bei aufsteigender Chromatographie und erhält so folgende R_f -Werte:

Substanzen	R_f		Substanzen	R_f	
	ab- steigend	auf- steigend		ab- steigend	auf- steigend
Cholin	0,37	0,38	Salicylcholin	0,64	0,64
Acetylcholin	0,47	0,46	Acetylsalicylcholin . . .	0,65	0,67
Acetylthiocholinjodid .	—	0,58	Phosphorylcholin	0,19	0,21
Acetyl- β -methylcholin .			Acetylcholin	0,31	0,33
(Mechoyl)	0,55	0,55	Aneurin	0,25	0,26
Propionylcholin	0,57	0,57	Betain	0,47	0,46
Butyrylcholin	0,67	0,66	D-Tubocurarin	0,45	0,45
Benzoylcholin	0,70	0,71	Physostigminsalicylat .	0,72	0,75
Carbaminoylcholin . . .	0,30	0,30	Prostigminbromid . . .	0,63	0,63
Succinylcholinjodid . .	0,18	0,12	Histamin	—	0,21

Die Flecke werden durch eine 0,2% ige Lösung von Dipikrylamin in 50% igem Aceton sichtbar gemacht. Sie können extrahiert und mit der bekannten Methode von S. HESTRIN³ mit Hydroxylamin und FeCl_3 colorimetrisch bestimmt werden. Bei der

¹ J. biol. Chemistry **199**, 531–536 (1952). Walter Reed Army Med. Center, Washington, D.C. (USA).

² Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 906–912 (1953). Univ. Stockholm (Schweden).

³ J. biol. Chemistry **180**, 249 (1949).

Auswertung unbekannter Lösungen läßt man immer einige Testflecken mit bekannten Mengen mitlaufen. Die Flecken von Acetylcholin können nach der Extraktion auch pharmakologisch ausgewertet werden. Die Dicholinester können enzymatisch durch Plasma, am besten durch Pferdeplasma, gespalten werden. Man findet dann freies Cholin. Es hat den Anschein, daß die Spaltung von Succinylcholin wohl durch das Plasma, wahrscheinlich aber nicht durch die Erythrocyten erfolgt. Die Verf. verwenden ein schwedisches Papier Munktel OB, welches dem Whatman-Papier ebenbürtig ist.

K. HINSBERG.

Zur Lipidbestimmung verglichen A. GIBOR und P. L. KIRK¹ die Dichte eines Chloroformtropfens, in welchem die zu untersuchenden Lipide gelöst sind, mit jener von Lipidlösungen bekannter Konzentration. Die Dichten werden nach der Schwebemethode bestimmt. Um den Tropfen besser sichtbar zu machen, wird er mit einer Spur Scharlachrot angefärbt. Die Standardlösungen werden aus einer Mischung von Linol- und Ölsäure hergestellt. Als Meßlösung dient eine gesättigte Cadmiumchloridlösung, aus der durch Verdünnen 2 Lösungen hergestellt werden; die eine (Lösung A) soll noch eine etwas größere Dichte haben als reines Chloroform, die andere (Lösung B) soll leichter sein als die fettreichste Chloroformlösung, die zur Bestimmung kommt. Aus diesen Stammlösungen werden Mischungen hergestellt, die in einer 50 ml-Bürette übereinander geschichtet sind. Läßt man einen Chloroformtropfen einfallen, so bleibt er an der Stelle in der Schwebelage, die seinem eigenen spezifischen Gewicht entspricht. Durch Wiederholung des Versuches mit einer Chloroformlösung mit bekanntem Fettsäuregehalt ist der Lipidgehalt so berechenbar. Die Empfindlichkeit wird auf 0,15 µg angegeben. Es ist aber wesentlich, die Temperatur genau konstant zu halten, da die wäßrige Cadmiumchloridlösung und der Chloroformtropfen verschiedene Ausdehnungskoeffizienten haben. Will man die Chloroformtropfen aus der Testmischung entfernen, genügt kurzes Erwärmen im Wasserbad, wodurch die Chloroformtropfen an die Oberfläche steigen und dort abgesaugt werden können. Nach dem Abkühlen ist die wäßrige Salzlösung wieder verwendbar.

K. HINSBERG.

Die direkte Bestimmung des Kreatins mit Diacetyl in Organen haben I. ABELIN und J. RAAFLAUB² neu bearbeitet, wobei sie besonders auf die Feststellung von M. M. BARRIT³ zurückgreifen, nach welchem der Zusatz von α -Naphthol auf die Entwicklung und Stabilität der Farbe günstig wirkt. Zur Enteiweißung wird Metaphosphorsäure empfohlen, da Trichloressigsäure die Farbentwicklung stört. Größere Mengen von Sulfhydrylverbindungen werden durch Zusatz von Quecksilbersalzen ausgeschaltet. Zur Bestimmung mischt man in einem Meßzylinder mit Glasstopfen von 10 ml Inhalt 2 ml einer 1%igen α -Naphthollösung in 1,5 n Natronlauge und 1 ml der 0,05%igen Diacetylösung und gibt eine bekannte Menge der zu analysierenden Lösung zu. Man füllt auf 10 ml mit Wasser auf, schüttelt im offenen Meßzylinder 30 min bei Zimmertemperatur und photometriert im Stufenfilter S 53 gegen eine Leerwertlösung. *Muskeln* werden mit 5%iger Metaphosphorsäure enteiweißt, nachdem sie zerrieben sind, so daß die Endkonzentration an Metaphosphorsäure 0,05% beträgt. *Hoden, Herz und Gehirn* werden ebenfalls mit 5%iger Metaphosphorsäure enteiweißt, doch wird der störende Einfluß freier SH-Gruppen durch Zusatz von 1 mg Benzylmercuriborat (Merfen) ausgeschaltet. Die trüben Filtrate von Gehirn werden durch Zusatz der alkalischen α -Naphthollösung klar. In der *Leber* muß das Glykogen mit Diastase gespalten werden. Man

¹ Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 182—188 (1952). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

² Biochem. Z. **323**, 382—388 (1952). Univ. Bern.

³ J. Pathol. Bacteriol. **42**, 441 (1936).

verwendet z. B. 2 g mit Sand zerriebene Leber, gibt 2 g Malzfiltrat dazu und läßt 2 Std bei 40° C stehen. Dann enteiweißt man mit 10 ml 5% iger Metaphosphorsäurelösung, filtriert, extrahiert die zurückbleibende Masse erschöpfend mit 2,5% iger Metaphosphorsäurelösung und nimmt von den vereinigten Filtraten einen aliquoten Teil. Auch Serum wird mit Metaphosphorsäure gefällt, zentrifugiert, der Niederschlag mit Metaphosphorsäure wiederholt extrahiert und wie oben beschrieben das Kreatin bestimmt. Bei Untersuchung von 28 Ratten ergab sich im Mittel 187 mg^o/_o Kreatin im Herzen, 514 mg^o/_o im Muskel, 108 mg^o/_o im Gehirn und 270 mg^o/_o im Hoden. Im Vergleich mit der Pikratmethode werden meistens etwas höhere Werte gefunden.

K. HINSBERG.

Die refraktometrische Gesamteiweißbestimmung wird von H. EITNER¹ einer kritischen Prüfung unterzogen. Er stellte fest, daß die von ALDER angegebene spezifische Refraktion für 1 g^o/_o Serumeiweiß von 0,00195 nicht absolut richtig ist, sondern daß von anderer Seite Werte von 0,00187 und 0,00189 angegeben worden sind. Der Wert steigt nach 24 Std bei Zimmertemperatur auf 0,00206 an. Die Globuline zeigen abweichende Werte, z. B. das β -Globulin von 0,00178 und das γ -Globulin von 0,00210. Wird Serum gegen MICHAELIS-Puffer pH 8,6 $\pm$ 0,1 bei Zimmertemperatur 2 Std bei 22° C dialysiert, so ergibt sich für das Gesamteiweiß eine spezifische Refraktion von 0,00193 $\pm$ 0,00005. Auch im dialysierten Serum steigt dieser Wert in 24 Std auf 0,00204. Bei Dialyse bei 2° C wird der Wert mit 0,00195 gefunden. Die Refraktion des Puffers beträgt 1,33470 oder 18,9 Refraktometereinheiten bei 20° C.

K. HINSBERG.

Bei der nephelometrischen Bestimmung der Serumglobuline mit Ammoniumsulfatlösung treten nach den Untersuchungen von E. J. FREDENBURGH und B. P. HECHT² verschiedene wesentliche Fehlerquellen auf. Die gemessene Trübung hängt davon ab, ob die gesättigte Ammoniumsulfatlösung langsam oder schnell dem 10fach verdünnten Serum zugesetzt wird. Bei langsamem Zusatz steigen die Werte, sie werden konstant, wenn für den Zusatz der 3 ml Fällungsmittel mindestens 75 sec benötigt werden. Von Bedeutung ist ferner der pH-Wert der Lösung, der bei pH 5 oder höher liegen soll. Die unter Erwärmen hergestellte, gesättigte (NH₄)₂SO₄-Lösung besitzt infolge Hydrolyse und NH₃-Verlust einen niedrigeren pH-Wert. Man soll die Lösung daher bei 20° C ohne Erwärmen herstellen. Die Ablesung der Trübung soll nach einer festgelegten Zeit, z. B. nach 10 min erfolgen, da sich die Löslichkeit der Serumalbumine mit der Zeit ändert. Man versetzt also 1 ml der 10fachen Serumverdünnung mit 2 ml 2% iger Gummighattilösung (zur Stabilisierung der Trübung) und dann langsam unter sanftem Schwenken mit 3 ml gesättigter Ammoniumsulfatlösung. Die Ablesung erfolgt zwischen 400 und 460 m μ (Blaufilter).

K. HINSBERG.

Arbutin und Methylarbutin lassen sich nach E. ANGELETTI und G. DI MODICA³ chromatographisch auch im flüssigen Extrakt der Uva Ursina trennen und nachweisen. Auf Streifen aus Whatman-Papier Nr. 2 wird unter Verwendung von mit Wasser gesättigtem Isobutanol aufsteigend chromatographiert. Die Tüpfel (0,02 g des zu untersuchenden Produktes, 0,1 ml des Ursina-Extraktes entsprechend) werden nach 20stündiger Laufzeit und Trocknung des Streifens an der Luft durch Besprühen mit konz. Salpetersäure in gelber Farbe sichtbar gemacht. Der R_F-Wert

¹ Biochem. Z. **323**, 251—254 (1952). Med. Univ.-Klinik. Jena.

² Amer. J. clin. Pathol. **22**, 592—597 (1952). Lab. Chem. Pathol., Veterans Admin. Facility, Bedford, Mass. (USA).

³ Ann. Chimica **43**, 499—501 (1953). Univ. Turin (Italien).

von Arbutin wurde zu 0,61, der von Methyларbutin zu 0,87 gefunden. Zur Vermeidung von Störungen bei Untersuchung des Extraktes filtriert man ihn vorher über Aluminiumoxyd oder Aktivkohle, wobei der Hauptanteil an gefärbten Beimen- gen entfernt wird.

H. FREYTAG.

Eine neue Farbreaktion auf Steroide mit Perchlorsäure wird von H. TAUBER¹ beschrieben. Man nimmt 0,5 ml Chloroformlösung mit 0,5 mg Steroiden, weiter einen Leerwert mit reinem Chloroform und gibt zu jeder Probe 1 ml 70—72%ige Perchlorsäure. Wenn man im Wasserbad 10 min auf 56 °C unter gelegentlichem Schütteln erwärmt, tritt in beiden Schichten mitunter eine Färbung bzw. Fluoreszenz auf, die nach Zusatz von 1 ml dest. Wasser sich ändert. Die Farbe ist mehrere Stunden beständig, verschwindet beim Abkühlen auf 3 °C, erscheint aber beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder. Durch Zusatz von 5 ml Aceton wird die Lösung homogenisiert und die Farbe bzw. Fluoreszenz im UV-Licht geprüft. Der Verf. teilt für die verschiedenen Steroide, auch für *Vitamin D₂*, *Diäthylstilböstrol* sowie einige Phenole die Farbreaktion mit, ohne die Empfindlichkeit näher zu charakterisieren.

K. HINSBERG.

Die Berechnung der Harn-17-Ketosteroide kann nach E. R. COOK und M. E. ROOKS² aus einem Nomogramm vorgenommen werden, wenn der Harn vor der Analyse verdünnt wird. Die Korrektur durch das Nomogramm ist für viele Methoden gültig und berücksichtigt die Menge Harn, die zur Analyse verwendet wird. Die Korrektur wird errechnet nach der Gleichung:

$$\text{korrr. } E_g = \frac{(K_c \cdot E_g) - E_v}{K_c - K_p}$$

Hierin bedeutet E_g Extinktion mit dem grünen Ilfordfilter 604, E_v Extinktion mit dem violetten Ilfordfilter 601, $K_c = E_v/E_g$ für die nicht spezifischen Chromogene und $K_p = E_v/E_g$ für reine 17-Ketosteroide, wobei als Bezugssubstanz Androsteron oder Dehydroisoandrosteron genommen werden kann. In den Laboratorien der Verf. wurde K_c zu 1,2, und K_p für Androsteron zu 0,36 bestimmt. Diese Zahlen müssen für jedes Laboratorium neu festgelegt werden. Man erhält dann eine vereinfachte Korrekturgleichung, die auch in Form eines Nomogramms Anwendung finden kann. An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß die durch Analyse und durch Berechnung gefundenen Werte weitgehend übereinstimmen. Im allgemeinen glauben die Verf., daß mit der Methode von W. ZIMMERMANN³ zu hohe Resultate erzielt werden. Es werden Beispiele für die Berechnung nach N. H. CALLOW, R. K. CALLOW und C. W. EMMENS⁴, nach C. HAMBURGER⁵ und nach C. HAMBURGER, modifiziert nach E. R. COOK⁶ gegeben.

K. HINSBERG.

Zur Bestimmung der C_{21} -Steroide, z. B. 17-20-Dioxy-20-Methylsteroiden gibt R. I. COX⁷ einen methodischen Beitrag, der sich auf die bekannte Tatsache gründet, daß eine α -Ketol- oder α -Glykolgruppe am C-Atom 21 bei der Oxydation mit Perjodsäure eine quantitative Ausbeute an Formaldehyd gibt. Es wird von sogenannten formaldehydbildenden Steroiden gesprochen. Nach den Beobachtungen des Autors geben Verbindungen mit einer Methylgruppe am C-Atom 20 bei Oxydation mit

¹ Analyt. Chemistry **24**, 1494—1495 (1952). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).

² Analyst (London) **77**, 525—529 (1952). Bristol Mental Hospitals, Barrow Gurney, Bristol (England).

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 47 (1936).

⁴ Biochemic J. **32**, 1312 (1938).

⁵ Acta Endocrinol. **1**, 375 (1948).

⁶ Analyst (London) **77**, 34 (1952); vgl. diese Z. **139**, 77 (1953).

⁷ Biochemic. J. **52**, 339—345 (1952). Dep. Biochem., Univ. Edinburgh (Schottland).

Perjodsäure quantitativ Acetaldehyd, der nach S. B. BARKER und W. H. SUMMERSON¹ bestimmt werden kann. Zum Versuch dampft man in einem Reagensglas mit Schliffstopfen eine entsprechende Harnextraktmenge, zum Schluß im Vakuum, ein, befeuchtet dann den Rückstand mit 0,1 ml Eisessig, der über Chromsäure abdestilliert ist, und gibt das gleiche Volumen 0,12 m Überjodsäure in 0,4 n Schwefelsäure und 0,1 ml 1%iges Glycin in 0,4 n Schwefelsäure zu. Die Vorlage enthält 2 ml 1%ige NaHSO₃-Lösung. Man saugt durch das System 45 min lang einen Luftstrom, wobei die flüchtigen Aldehyde in der Vorlage zurückgehalten werden. Der Formaldehyd bleibt in der Oxydationsmischung zurück und kann dort nach der Methode von DAUGHADAY² bestimmt werden. Es gelingt also, Steroide, die Acetaldehyd bzw. Formaldehyd bei der Oxydation abspalten, getrennt zu bestimmen. Unter Einhaltung der gegebenen Bedingungen schwankt die Ausbeute bei Pregnantriol um 100% in engen Grenzen. Bei gleichzeitiger Verwendung von Pregnantriol, Desoxycorticosteron und 17-Desoxycorticosteron werden die Ausbeuten an Formaldehyd und Acetaldehyd nicht gestört. Bei normalen menschlichen Personen werden die Harnportionen 3mal mit dem doppelten Volumen Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte wäscht man mit $\frac{1}{10}$ Vol 0,1 n NaOH-Lösung und 2mal mit $\frac{1}{10}$ Vol Wasser. Das Washwasser wird mit Chloroform rückextrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte trocknet man mit einem Minimum an Natriumsulfat, filtriert, und verdampft bei 60° C zur Trockne. Den Rückstand löst man in 3mal 2 ml Äthanol, überführt in die Oxydationsapparatur und verfährt wie oben beschrieben. Zur Hydrolyse des Harnes wird entweder die Hydrolyse bei pH 1 in 24 Std bei 25° C empfohlen oder die enzymatische Hydrolyse bei pH 4,5 mit β -Glucuronidase, welche aus frischer Rindermilz dargestellt wird. Nach der Spaltung der Glucuronide wird der Harn zur Extraktion neutralisiert. Der normale männliche Harn enthält 0,12—0,48 mg acetaldehydbildende Substanz als Pregnantriol berechnet in 24 Std, bei saurer Spaltung zeigen diese Werte von 0,29—0,92 mg, bei fermentativer Spaltung Werte von 0,66—1,94.

K. HINSBERG.

Zur chromatographischen Trennung gebundener Gallensäuren wird von A. NORMAN³ eine präparierte Kieselgursäule benutzt, die mit einer stationären Phase getränkt ist, während die Elution durch Wasser oder wasserhaltigen Methylalkohol erfolgt. Zur Herstellung der Säule emulgiert man 9 g mit Salzsäure gewaschenen Kieselgur mit der stationären Phase, füllt in ein entsprechendes Chromatogrammrohr und läßt absitzen. Wenn die mögliche Menge der stationären Phase eingesaugt ist, wird der Überschuß durch die bewegliche Phase verdrängt, was im allgemeinen 24 Std dauert. Die Chromatographie wird bei konstanter Temperatur von 23° C durchgeführt; folgende 5 Systeme werden empfohlen:

Bewegliche Phase	Stationäre Phase
A. 180 ml Methanol + 120 ml Wasser	45 ml Chloroform + 5 ml Heptan
C. 150 ml Methanol + 150 ml Wasser	15 ml Isooctanol + 15 ml Chloroform
D. 300 ml Wasser	100 ml n-Butanol
F. 165 ml Methanol + 135 ml Wasser	45 ml Chloroform + 5 ml Heptan
G. 255 ml Methanol + 45 ml Wasser	50 ml Heptan

Die *Taurocholsäure* läßt sich besonders gut mit dem System C von den anderen Gallensäuren trennen. Die Trennung der *Glycocholsäure* gelingt nicht so glatt wie die

¹ J. biol. Chemistry **138**, 535 (1941); vgl. diese Z. **136**, 65 (1952).

² DAUGHADAY, W. H., H. JAFFE and R. H. WILLIAMS: J. clin. Endocrinol. **8**, 166 (1948).

³ Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1413—1419 (1953). Univ. Lund (Schweden).

der Taurocholsäure, weil sie weniger hydrophil ist. Man kann aber Glycocholsäure mit dem System C glatt von freier Cholsäure trennen. Zwischen Cholsäure und Glycodesoxycholsäure bestehen aber Überschneidungen. K. HINSBERG.

Über Farbreaktionen auf einige Gallensäuren berichtet E. P. HÄUSSLER¹ in Fortsetzung früherer Versuche². 0,1–0,2 g Gallensäure und ebensoviel Vanillin werden in 20 ml 96%igem Alkohol gelöst, hiervon 2 ml im Reagensglas im Wasserbad verdunstet, nach Zugabe von 0,5–1,0 ml 85%iger Phosphorsäure 30 min im Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen mit 3–5 ml Aceton versetzt. Bei *Cholsäure* erhält man ohne Vanillin eine schwefelgelbe Farbe, mit Vanillin eine tiefblaue, bei *Desoxycholsäure* ohne Vanillin eine schwefelgelbe, mit Vanillin eine schwarzgrüne, bei *Dehydro-* und *Lithocholsäure* ohne Vanillin keine, mit Vanillin bei *Dehydrocholsäure* eine rotbraune, bei *Lithocholsäure* keine Färbung. Von weiteren Gallensäuren liefern, wie E. P. HÄUSSLER³ mitteilt, *3,7-Dioxy-12-ketocholansäure*, *3,12-Dioxy-7-ketocholansäure* und *3-Oxy-12-ketocholansäure* ohne Vanillin eine Gelbfärbung, mit Vanillin eine blaue, braunviolette bzw. braungüne Färbung.

O. REICHARD.

Die Trennung von Tauro-, Glyko-, Desoxy-Dehydrocholsäure und Cholsäure gelingt nach J. BEYREDER und H. RETTENBACHER-DÄUBNER⁴ papierchromatographisch unter Benutzung des Lösungsmittelsystems Toluol-Eisessig-Wasser (40 : 40 : 8). Zur Chromatographie (aufsteigend) wird nur die organische Phase verwendet. Die reinen Säuren werden in alkoholischer bzw. wäßriger Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1 oder Schleicher & Schüll-Papier 2045 aufgetragen (50 µg). Nach zwei Stunden Laufzeit beträgt die Steighöhe 28–30 cm. Zur Identifizierung werden die Chromatogramme mit gesättigter alkoholischer Jodlösung besprüht. Die Gallensäuren geben charakteristische rotbraune bis braunschwarze Färbungen, die beim Trocknen hellgelb werden. Nach Besprühen mit Phosphorsäure können die Gallensäuren auch im UV-Licht sichtbar gemacht werden. Die R_F-Werte sind gut reproduzierbar. Die Methode hat sich bei Untersuchungen mit biologischem Material bewährt.

HELGA SCHMIDT.

Zur Bestimmung der Mandelsäure im menschlichen Gallensaft kann nach den Angaben von F. BISTER und J. H. WOLFF⁵ die für Blut und Harn ausgearbeitete Methode nicht angewendet werden. Nach der Vorschrift der Verf. werden 10 ml Galle mit 1 ml 8 n Schwefelsäure versetzt, gut umgeschüttelt und 10–15 min zentrifugiert. Man dekantiert in den mit Chloroform gefüllten Perforator des Extraktionsapparats, extrahiert 1 Std im kochenden Wasserbad mit Chloroform, schüttelt dann das gesamte Chloroform mit 3 ml 2 n Natronlauge durch und verdampft das Chloroform. Ohne den Kolben zu wechseln, wird unter Zusatz von Zinkmanganit⁶ und Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert, wobei quantitativ Benzaldehyd entsteht, der in 10 ml einer 1%igen Natriumhydrogensulfitleösung aufgefangen wird. Die Aldehydmenge kann in üblicher Weise durch Rücktitration des Überschusses von Hydrogensulfit mittels 0,25 n Jodlösung bestimmt werden.

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 155 (1952). Lab. angew. Chem., Basel.

² HÄUSSLER, E. P.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **40**, 143 (1949); vgl. diese Z. **130**, 450 (1949/50).

³ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **291**, 168–169 (1952).

⁴ Sitzgsber. österr. Akad. Wiss., Wien, Math.-nat. Kl., Abt. 11 b, **162**, 99–101 (1953). Kaiserin-Elisabeth-Spital, Wien (Österreich).

⁵ Arzneimittel-Forsch. **2**, 423–425 (1952). Asta-Werke A.G., Chem.-Fabr., Brackwede/Westf.

⁶ Nach K. LINHARDT und E. REICHOLD, Biochem. Z. **320**, 241 (1950); vgl. diese Z. **132**, 347 (1951).

Auch mandelsäurefreie Gallen enthalten eine Menge von 0,1 mg scheinbarer Mandelsäure, die in Abzug gebracht werden muß. (In einzelnen Fällen werden sogar 0,4 mg gefunden.) Der Fehler soll aber für längere Sekretionsdauer konstant sein. Der überdestillierte Benzaldehyd läßt sich durch Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin und Mikroschmelzpunktbestimmung nach OPPER-SCHAUM identifizieren.

K. HINSBERG.

Die papierchromatographische Trennung der Gallenfarbstoffe nach R. KEHL und W. STICH¹ wird von W. STICH, R. KEHL und H. R. WALTER² weiter ausgebaut, zumal die oft wünschenswerte Trennung von Urobilin und Stercobilin bisher nicht mit Sicherheit möglich war. — Es werden mit Wasser begrenzt mischbare und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Lösungsmittel, zum Teil rein, zum Teil im Gemisch mit bidest. Wasser benutzt (Isobutylalkohol, Isopropylalkohol, Methylalkohol, Chloroform und Aceton). Es zeigt sich, daß die Fleckenbildung vom Wasserzusatz und vom alkalischen Milieu (konz. Ammoniak) abhängt. Bei Verwendung von Eisessig erfolgt keine Fleckenbildung. — Als geeignet erweisen sich folgende Gemische: I. 76% Methylalkohol, 20% Wasser, 4% konz. Ammoniak. II. 40% Aceton, 50% Wasser, 10% konz. Ammoniak. III. 30% Aceton, 50% Wasser, 20% konz. Ammoniak. — Untersucht werden Bilirubin chemisch rein und Homburg, Mesobilirubin, Urobilin IX, α (synth), Stercobilin (aus Fäces krist.) Neoxanthobilirubinsäure. — Selbst Stercobilin und Urobilin lassen sich bei exakter Arbeitsweise und trotz geringer Unterschiede im R_f -Wert unterscheiden. — Eine Tabelle mit den R_f -Werten der Gallenfarbstoffe bei Anwendung verschiedener Lösungsmittelgemische wird angegeben. — Bei Verwendung von Methylalkohol und Aceton liefert Neoxanthobilirubinsäure zwei Flecken. Als Ursache wird das Vorliegen eines Isomerengemisches angenommen.

TH. BREYHAN.

Zur Mikrobestimmung von Bilirubin im Serum verwenden D. Y.-Y. HSIA, H.-H. HSIA und S. S. GELLIS³ die übliche Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure. Sie bestimmen einmal den Einminuten-Wert, das andere Mal das Gesamt-Bilirubin nach Zusatz von Alkohol. An Hand von Kurven wird gezeigt, daß mit ihrer Mikromethode (0,1 ml Serum) dieselben Werte wie mit der Makromethode gefunden werden und daß kein Unterschied zwischen venösem und Capillarblut besteht.

K. HINSBERG.

Bestimmung von Purinbasen. K. DIMROTH und H.-G. MEYER-BRUNOT⁴ versuchen, *Purine in Eisessig mit wasserfreier essigsaurer Überchlorsäure* zu titrieren, eine Methode, die sich schon bei vielen anderen schwachen Basen bewährt hat. — *Ausführung.* Im käuflichen Eisessig wird die geringe Menge Wasser durch die berechnete Menge Essigsäureanhydrid gebunden. Zur Darstellung der Essigsäure-Überchlorsäuremischung werden 4,5 ml 70% ige HClO_4 in 500 ml Eisessig gelöst und die zur Bindung des Wassers nötige Menge Essigsäureanhydrid (8–9 g) zugegeben. Nach 24 Std wird die Lösung gegen Natriumacetat in Eisessig unter Zusatz eines Körnchens Kristallviolett als Indicator eingestellt. Die Titration von *Adenin*, *Adenosin* und *Guanosin* in Eisessig gelingt mit einem Fehler von meist 1–2%. *Guanin*, *Hypoxanthin*, *Adenin*- und *Guaninhydrochlorid* werden in der Hitze in einem Überschuß an Überchlorsäure gelöst und mit Natriumacetat in Eisessig zurücktitriert. Die Endpunktbestimmung kann mit Kristallviolett oder elektrometrisch

¹ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 151 (1952).

² Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 178–180 (1953). Univ. München und Univ. Marburg.

³ J. Lab. clin. Med. **40**, 610–615 (1952). Dep. Pediatrics, Beth. Israel Hosp. und Harvard Med. School, Boston (USA).

⁴ Biochem. Z. **323**, 338–342 (1952). Univ. Marburg/Lahn.

vorgenommen werden. An den Werten sind mitunter Indikatorkorrekturen anzubringen. Xanthin läßt sich überhaupt nicht als Base titrieren. Die Salze der *Nucleotide*, die teilweise Zersetzung erleiden, können nur elektrometrisch mit einem Fehler von etwa 4% titriert werden. Die Bestimmung von 2 Basen nebeneinander gelingt bei Adenin und Guanin. In kaltem Eisessig, in dem Guanin nicht löslich ist, schlägt bei schneller Titration Kristallviolett um, wenn das Adenin verbraucht ist. Mit einem Überschuß an Überchlorsäure in der Hitze wird Guanin gelöst und kann dann durch Rücktitration mit Natriumacetat erfaßt werden. G. DENK.

Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung von Adenin wurde von H. G. KORITZ und F. SKOOG¹ besonders zur Anwendung auf geringe Mengen pflanzlicher Gewebe entwickelt. Das Verfahren beruht auf der Messung der Farbstärke des rosa Farbstoffs, der mit dem Diazoreagens von A. C. BRATTON und E. K. MARSHALL entsteht². *Ausführung.* Das pflanzliche Material wird in mit Natriumchlorid gesättigter n Salzsäure homogenisiert und das Homogenisat mit der gleichen HCl-NaCl-Lösung in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Jedes so aufgefüllte Homogenisat überträgt man in ein Reagensglas (2,5 × 20 cm), das mit einem Gummistopfen verschlossen wird, durch dessen Bohrung eine Capillarröhre führt. Man stellt diese Reagensröhrchen für 10 min in ein kochendes Wasserbad, taucht sie dann 4 min in kaltes Wasser und filtriert. 30 min nach dem Filtrieren des Extraktes pipettiert man je 10 ml-Anteile jedes Extraktes und einer gleichartig behandelten Standard-Adeninsulfatlösung (250 mg/l) in 2,5 × 20 cm-Reagensgläser. In jedes zweite gibt man genau 0,48 g Zinkstaub. Die zinkstaubfreien Lösungen dienen zur Bestimmung der freien Amine. Die mit der Capillare verschlossenen Reagensgläser stellt man für 10 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt dann 4 min lang in kaltem Wasser und filtriert. 2 Std nach dem Reduzieren pipettiert man 2 ml-Anteile der Proben in Reagensgläser mit 0,5 ml n Salzsäure, versetzt mit je 0,5 ml 0,3% iger NaNO₂-Lösung, läßt 10 min stehen, versetzt mit 0,5 ml 0,5% iger Ammoniumsulfaminatlösung und mit 0,5 ml 0,2% iger, wäßriger Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid (Reagens nach BRATTON und MARSHALL), ergänzt auf 4 ml und schüttelt kräftig. Nach 15 min mißt man mit einem Spektrophotometer bei 505 m μ und wertet unter Berücksichtigung der Blindprobe aus. Im Bereich von 10–30 μ g Adenin/4 ml ist das BEERSche Gesetz erfüllt. In Erbsengewebe und Standardlösungen sind die Adeningehalte auf etwa 4% reproduzierbar.

H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Adeninthiomethylribosid und 5-Thiomethylribose sowie die Unterscheidung von Methionin werden von R. L. SMITH und F. SCHLENK³ beschrieben. Es wurde gefunden, daß das Ribosid durch Phosphorwolframsäure gefällt werden kann, während Methionin und Thiomethylribose in Lösung bleiben. Auf diese Weise kann eine Trennung erreicht werden. Der Umsatz mit Nitroprussidnatrium wird in gleicher Weise von allen Komponenten gegeben. Die Substanzen können auch durch Jodtitration nach R. WILLSTÄTTER und G. SCHUDEL⁴ bestimmt werden. Methionin gibt nach T. F. LAVINE⁵ bei pH 7 ein Perjodat, welches durch Säure nach Entfernung des überschüssigen Jods zersetzt werden kann. Die jetzt abgespaltene Jodmenge ist ein Maß für das Methionin. Die Kombination der angeführten Untersuchungsmethoden erlaubt eine quantitative Bestimmung der Substanzen nebeneinander.

K. HINSBERG.

¹ Arch. Biochem. Biophysics **38**, 15–21 (1952). Univ. Madison, Wisc. (USA).

² Vgl. GLAZKO, A. J., and L. M. WOLF: Arch. Biochemistry **21**, 241 (1949); vgl. diese Z. **135**, 464 (1952). — WOODHAUSE, D. L.: Arch. Biochemistry **25**, 347 (1950).

³ Arch. Biochem. Biophysics **38**, 159–165 (1952). State College, Ames, Iowa (USA).

⁴ Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 780 (1918).

⁵ J. biol. Chemistry **151**, 281 (1943).